

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

Программа вступительных испытаний

по дисциплине «Органическая химия»

**для поступления на программу подготовки
научно-педагогических кадров в аспирантуре**

по специальности 1.4.3 Органическая химия

Санкт-Петербург

2025

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 σ -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 π -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 π -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), эпоксицирование (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 углеводов. Физико-химические и химические методы установления строения каучуков, стереорегулярные каучук. Соплимерные каучуки. Вулканизация каучука. Значение каучука в народном хозяйстве.

1.1.4. Алкины. Гомологический ряд. Номенклатура и изомерия. Способы синтеза ацетиленов (карбидный, термореактивный алканов, окислительный пиролиз метана) и его гомологов. Алкилирование ацетиленов. 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. $C\equiv C$ -Кислотность ацетиленов: ацетилениды и магнийорганические производные ацетиленов; кинетический и термодинамический контроль во взаимопревращениях моно- и дизамещённых ацетиленов при действии оснований (аминоалкиламиды 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 углеводов. 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 $C\equiv C$ -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 углеводов

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: их 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 ацетилен. 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, металлоорганический синтез. Работы В. Гриньяра по синтезу первичных, вторичных и третичных спиртов с помощью магниорганических соединений, использование цинкорганических соединений.

Физические свойства спиртов. Межмолекулярная водородная связь. Строение спиртов. Характер σ -связей углерод-кислород-водород. Спирты как основания, нуклеофильные реагенты и ОН-кислоты. Реакции, проходящие с замещением водорода в гидроксильной группе и гидроксильной группы. Образование алколютов, 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 пропилен, глицерина. Физические и химические свойства. Реакции за счёт двойной связи и гидроксильной группы. Реакции окисления, их зависимость от природы окислителя. Аллильная перегруппировка (механизм). Винилловый 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 пропилен, 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 алкилвинилловых эфиров (дегидратацией спиртов из алкилгалогенидов и алколютов, 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 α -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. Винилловый эфиры. Образование сложных винилловых эфиров из ацетилен и карбоновых кислот.

α -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 углеводов. 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.

α -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. α -Дикетоны, диацетил. β -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 α -оксинитрилов. Физические свойства. Строение. ρ, π -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 ацетилен. 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 (α -, β -, γ -оксикислоты). Изомерия и номенклатура. Общие методы их синтеза из альдегидов и кетонов (через оксинитрилы) галогензамещённых кислот, β -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. Тожественность 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 α - и β -кето(альдо)кислот. Пировиноградная кислота как простейший представитель α -кетокислот, её значение в жизнедеятельности организма. Ацетоуксусная кислота и её эфир, получение сложноэфирной конденсацией этилацетата и дикетена. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира и β -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 (О- и С-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 Хеурса. Гликозидный и полуацетальный гидроксилы, их специфические свойства.

Химические свойства моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам. Взаимодействие с фенилгидразом с образованием озаонов. Реакции гидроксильных групп, особенности реакционной способности гликозидного гидроксила. Расщепление С-С 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, вязкозных) 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 σ -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.

α,ω -Диаминоалканы, полиамидные волокна из них.

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

Физические и химические свойства α -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.

β -Аминокислоты. β -Аланин, биологическая роль, получение из эфира β -нитроакриловой кислоты.

γ -Аминокислоты. Получение: гидролиз α -пирролидона (бутиролактама), восстановление метилового эфира γ -нитромасляной кислоты. Области практического применения. Сравнительные свойства α -, β - и γ -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. Диазометан. Метилированием диазометаном 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. Ациклы

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

Общие методы синтеза: дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных углеводородов, циклизация алифатических дикарбоновых кислот, взаимодействие дигалогенпроизводных углеводородов 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, спирановые). 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 α -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 π -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 металлорганических 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 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 галогенпроизводных. 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 нафтиламинов. Нитрование. Нитрозирование.

2.2.6. Ароматические диазо- и азосоединения. Реакция диазотирования, условия её проведения в зависимости от основности ароматических аминов, диазотирующие агенты, механизм. Строение diazosоединений. 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 diazosоединений 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 (метиловый оранжевый), 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: *n*- и *o*-бензохиноны: получение, строение, химические свойства (реакции с хлористым водородом, анилином, уксусным ангидридом, диенами). Сравнение свойств хинонов и α - и β -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, СН-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 *p*-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. Оксинафтойные 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 (каталитическое 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. Порфирины. 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 ацетилен 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 ацетилен (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). Индолилмагний 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 антралиловой 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 ацетиленов с диазометаном (реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения), конденсация гидразина с β -дикетонами, взаимодействие гидразина с α -ацетиленовыми карбонильными соединениями. Химические свойства: кислотные 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 α -дикарбонильных соединений с аммиаком и альдегидами, конденсация глиоксаля с аммиаком в присутствии формальдегида.

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

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

Тиазол и его производные. Синтез на основе реакции α -галогенозамещённых альдегидов и кетонов с амидами тиокислот. Витамин В₁. 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-Оксид пиридина, её использование в синтезе. Реакции нуклеофильного замещения (взаимодействие с амидом натрия, гидроксидом калия, фениллитием). Таутомерия α - и γ -окси- и аминопиридинов. СН-кислотность пиколинов и пиридиниевых 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). α -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. α -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, π -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. Криптанты, сферанды, краун-эфиры, 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, Церевитинов 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
	Итого	10

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 синтеза. 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:

И.о. зав. каф., д.х.н.

Макаренко С.В.

проф., д.х.н.

Ефремова И.Е.

Программа обсуждена и одобрена на заседании кафедры протокол № 1 от 30.01.2025.

Заведующий кафедрой

доц., д.х.н. Макаренко С.В. _____

(подпись)