

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждения высшего образования
«Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

_____ О.В. Кащеев

« ____ » _____ 2020 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ: 04.06.01 Химические науки

НАПРАВЛЕННОСТЬ: Органическая химия

КВАЛИФИКАЦИЯ: Исследователь. Преподаватель-исследователь

ФОРМА ОБУЧЕНИЯ: очная

Согласовано:

Зав. кафедрой Органической химии _____ проф. Кобраков К.И.

Москва – 2020

1. Общие положения

Настоящая программа вступительного испытания по специальной дисциплине составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования (уровень подготовки кадров высшей квалификации).

Прием вступительных испытаний регламентирован Правилами приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

2. Цели вступительных испытаний

Выявление специальных знаний, полученных в процессе получения высшего образования в специалитете и(или) магистратуре, научного потенциала и объективной оценки способности лиц, поступающих в аспирантуру.

3. Критерии выставления оценок по результатам выполнения экзаменационных заданий по специальной дисциплине

По итогам экзамена выставляется оценка по шкале «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Оценка «Отлично» ставится, если испытуемый продемонстрировал уверенное владение материалом курса, а также материалами из дополнительных источников по темам специальной дисциплины.

Оценка «Хорошо» ставится, если испытуемый продемонстрировал уверенное владение всеми материалами курса.

Оценка «Удовлетворительно» ставится, если испытуемый продемонстрировал уверенное знание ключевых положений курса.

Оценка «Неудовлетворительно» ставится, если испытуемый не сумел продемонстрировать знания ключевых положений курса.

Пересдача вступительных экзаменов не допускается. Результаты вступительных испытаний в аспирантуру действительны в течение календарного года.

4. Программа испытания

РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Тема 1.1. Основные понятия органической химии. Определение органической химии.

Причины многообразия органических соединений. Источники органического сырья. Выделение, очистка и основные константы органических соединений. Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения.

Основные положения теории строения органических соединений. Основные типы структурных фрагментов органических молекул: простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы. Органические ионы. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Гомологические ряды. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия. Молекулярные модели. Значение теории строения для развития органического синтеза.

Классификация органических соединений исходя из их структуры и на основе характера функциональной группы.

Понятие о номенклатуре органических соединений, ее разновидности.

Гибридные состояния атома углерода и других атомов в органических соединениях. Атомно-орбитальные модели органических соединений.

Тема 1.2. Электронные представления в органической химии Основные понятия об электронном и пространственном строении молекул. Химическая связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Понятие о локализованных и делокализованных связях, типы молекул с делокализованными связями. Типы химических связей: ионная (электровалентная или гетерополярная), ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия (межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи), ковалентная (гомеополярная) углерод-углеродная связь. Структура Льюиса и формальный заряд атома. Разновидности ковалентной связи (координационная и семиполярная). Проявление характеристичности и аддитивности свойств атомов и связей. Характерные свойства ковалентных связей: направленность, полярность, поляризуемость. Важные количественные характеристики ковалентных связей: энергия и длина. Методы описания электронного строения молекул - метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС).

Теория резонанса как важный этап в формировании теоретических представлений в органической химии. Правила, учитывающие важность вклада предельных структур в описание резонансного гибрида. Оценка относительной стабильности резонансных структур. Молекулярные орбитали, способы их описания: σ - и π -связи, банановые связи; локализованные и делокализованные МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом, спиновая плотность. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты. Типы сопряжения. Правила, определяющие знак и величину I- и M-эффектов. Эффект сверхсопряжения.

Тема 1.3. Строение и реакционная способность органических соединений.

Классификация реакций по изменениям углеродного скелета, на основе природы реагирующих частиц, на основе связывания или удаления структурных элементов, на основе окислительно-восстановительного характера реагентов, на основе кинетики реакции. Цепные, равновесные, многостадийные и параллельные реакции. Радикальные и ионные реакции; факторы, благоприятствующие течению этих реакций. Перициклические реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

Классификация реагентов: радикальные, нуклеофильные и электрофильные. Нуклеофильные реагенты: H-, C-, N-, O-, P-, S-нуклеофилы, галогенид-ионы. Электрофильные реагенты: H-, V-, C-, N-, O-, S-электрофилы.

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

Промежуточные частицы, переходное состояние и механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль. Теория столкновений и теория переходного состояния. Принцип микроскопической обратимости одно- и многостадийных реакций

Статический и динамический подходы в изучении электронного строения и реакционной способности молекул. Статический подход: индексы реакционной способности - эффективный заряд, свободная валентность, энергия граничных МО. Молекулярные диаграммы. Динамический подход: учет реагента, субстрата, среды и их взаимного влияния; энергетический профиль реакции; энергия активации, энергия переходного строения, тепловой эффект.

Тема 1.4. Физические и физико-химические методы исследования в органической химии.

Колебательная спектроскопия: природа ИК спектров, групповые характеристические частоты.

Электронная спектроскопия: природа спектров, понятие о хромофорах и ауксохромах.

Спектроскопия протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов, спин-спиновое взаимодействие.

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

Понятие о методе дипольных моментов.

Тема 1.5. Выделение, очистка и идентификация органических соединений.

Очистка органических веществ. Перекристаллизация, возгонка, различные виды перегонки, хроматография в тонком слое, экстракция соединений из растворов, простая многократная экстракция твердых веществ.

Определение показателя преломления. Определение температуры плавления в капилляре. Использование физико-химических методов анализа для идентификации органических соединений.

РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Тема 2.1. Алканы.

Гомологический ряд, номенклатура, изомерия, алкильные радикалы (первичные, вторичные, третичные).

Природные источники. Перегонка и крекинг нефти. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца. Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы. Вращательная изомерия, конформации и их относительные энергии. Проекция Ньюмена. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Спектральные характеристики.

Химические свойства алканов. Гомолитический тип разрыва связи. Свободные радикалы, качественная трактовка их электронного строения, факторы, определяющие их относительную стабильность, основные химические превращения радикалов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование (причина различной скорости галогенирования в зависимости от природы галогена), сульфохлорирование, нитрование (газофазное и жидкофазное), окисление (химические превращения промежуточно образующихся первичных, вторичных и третичных гидропероксидов).

Гетеролитический тип разрыва связей в алканах. Карбокатионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность. Основные пути превращения карбокатионов (перегруппировки в результате гидридного и метильного сдвигов, отрыв протона, встреча с нуклеофилом).

Основные пути использования алканов.

Тема 2.2. Алкены.

Электронное строение, типы изомерии простых алкенов. Номенклатура, правила *E*, *Z*-системы. Относительная устойчивость изомерных алкенов, ее количественная оценка.

Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное гидрирование алкинов (селективные катализаторы гидрирования алкинов до алкенов), дегидрогалогенирование и правило Зайцева, дегалогенирование, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), дегидратация спиртов (дегидратирующие агенты, E_1 -механизм, недостатки жидкофазной дегидратации, понятия "региоселек-

тивная и региоспецифическая реакции"), превращение карбонильной группы в группу C=C (реакция Виттига), реакция Хека. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов.

Понятие о механизмах химических превращений алкенов. Гидрирование в присутствии катализаторов (Сабатье-Сандеран), гомогенное гидрирование. Присоединение электрофильных реагентов по связи C=C: кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Механизм электрофильного присоединения: π - и σ -комплексы, стереохимия процесса. Реакции сопряженного присоединения. Правило Марковникова и его интерпретация с точки зрения классической электронной теории (статический и динамический эффекты). Обращение ориентации присоединения бромистого водорода (по Карашу) как результат изменения механизма реакции (перекисный эффект). Расширенное толкование правила Марковникова. Радикальные реакции алкенов.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты (дисиамилборан, тексилборан). Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, карбонильные соединения и алкилгалогениды.

Окислительные превращения алкенов: эпоксирирование (реакция Прилежаева), циклогидроксилирование (реакция Вагнера), расщепление C=C-связи (окисление хромовой кислотой, озонлиз - окислительная и восстановительная обработка озонидов). Полимеризация: катионная, анионная, свободнорадикальная и координационная. Теломеризация.

Реакции алкенов по аллильному положению: хлорирование, бромирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная π -электронная система, p , π -сопряжение, качественное описание в терминах теории МО и характер распределения электронной плотности в аллильных катионе, радикале и анионе.

Тема 2.3. Алкадиены Номенклатура, классификация и изомерия.

Важнейшие 1,3-диены и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Специальные методы получения дивинила (из этилового спирта по Лебедеву), изопрена (из ацетона и ацетилену по Фаворскому). Конформации сопряженных диеновых углеводородов. Электронное строение: сопряжение кратных связей (π, π -сопряжение), представление о делокализованных π -МО сопряженных диенах. Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов; ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля. Диеновый синтез. Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Разновидности линейной полимеризации и ее техническое значение. Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Полиены.

Каротиноиды. Тема 2.4. Алкины.

Номенклатура и изомерия алкинов.

Способы образования тройной связи. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена.

Описание тройной связи на основе представления об sp -гибридизации. Физические свойства и основные спектральные характеристики алкинов.

Химические свойства алкинов: кислотность 1-алкинов и реакции, основанные на подвижности метинового водорода (образование ацетиленидов, реактивов Июича, реакции Фаворского и Реппе на основе ацетилена). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Способы селективного гидрирования алкинов в *цис*- и *транс*-алкены, каталитическое гидрирование до алканов, реакция Кучерова, присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогеноводородов, цианистого водорода. Превращение ацетилена в винилацетилен, промышленное значение этой реакции.

Тема 2.5. Моноциклические углеводороды.

Классификация и номенклатура, структурная изомерия.

Методы синтеза насыщенных циклов: из дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие diazometана с алкенами, синтезы на основе малонового эфира (синтез Перкина) и дикарбоновых кислот (конденсация диэфиров по Дикману и динитрилов по Торпу), диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Расширение и сужение циклов (Демьянов, Фаворский).

Пространственное строение циклоалканов. Особенности пространственного и электронного строения циклопропанового кольца. Конформации циклобутана и циклопентана. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи. Геометрическая и оптическая изомерия производных малых и нормальных циклов.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Химические свойства циклобутана, циклопентана, циклогексана. Особые свойства циклопропана. Общие представления о средних и макроциклах. Трансанулярные реакции.

Тема 2. 6. Полициклические насыщенные углеводороды.

Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спироновые системы, конденсированные и мостиковые углеводороды.

Тема 2.7. Ароматические бензоидные углеводороды.

Классификация бензоидных углеводородов. Бензол и его гомологи, номенклатура, изомерия. Источники ароматических углеводородов.

Электронное строение бензольного кольца.

Особенности химического поведения бензола. Относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимия гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена ("необратимый катализ" Зелинского). Радикальное хлорирование. Озонолиз.

Ароматичность. Критерии ароматичности: энергетические, магнитные, структурные. Правило Хюккеля.

Физические свойства и основные спектральные характеристики бензола и его гомологов.

Реакции, идущие с сохранением ароматичности. Ароматическое электрофильное замещение: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, дейтерирование, хлорметилирование, формилирование. Представление об их механизме и его экспериментальное обоснование. Значение этих реакций для переработки ароматических углеводородов. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции, заместители 1 и 2 рода, согласованная и несогласованная ориентация.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакции алкилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига, алкилирующие агенты. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных арениониевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции с участием боковых цепей алкилбензолов: радикальное замещение в α -положении заместителя - галогенирование, нитрование, дегидрирование, окисление. Бензильная π -электронная система. Стирол, фенилацетилен.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в

жидком аммиаке. Окисление и влияние заместителей на направление этой реакции. Реакции электрофильного замещения: факторы, влияющие на ориентацию в этих реакциях.

Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Фотоокисление и фотодимеризация. Антрацен в диеновом синтезе.

Фенантрен, изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о природных соединениях с ядром фенантрена.

Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводов, их электронное строение и факторы, определяющие их относительную стабильность. Ди- и трифенилметановые красители. Стилбен, толан.

Дифенил, способы его получения, строение. Представление о влиянии заместителей на легкость вращения и степень копланарности бензольных колец. Ароматичность дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Атропоизомерия в ряду дифенила.

РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕМЕНТЫ СТЕРЕОХИМИИ И ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хиральность молекул. Асимметрический атом углерода. R,S-Номенклатура. Проекционные формулы. Энантиомеры и рацематы. Конфигурационные ряды. D,L- Номенклатура. Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода, диастереомеры, *эритро*- и *трео*-формы, *мезо*-формы. Число стереоизомеров. Способы разделения (расщепления) рацематов (работы Пастера). Обращение конфигурации и рацемизация. Связь механизма реакции и стереохимии продуктов на примере реакции присоединения по двойной связи. Понятие об асимметрическом синтезе. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

РАЗДЕЛ 4. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Тема 4.1. Моногалогенопроизводные алифатического ряда/Их номенклатура и изомерия.

Способы образования связи C-Hal: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы, галоформная реакция. Получение геминальных дигалогенпроизводных из карбонильных соединений и присоединением дигалогенкарбенов по двойной связи.

Отличительные особенности синтеза и свойств фторалканов. Полярность связи C-Hal и ее зависимость от природы атома галогена.

Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование. Представление о механизмах S_N1 , $E1$, S_N2 и $E2$ как об "идеализированных" механизмах реакции нуклеофильного замещения и элиминирования и обоснование вкладов каждого из них данными кинетики и стереохимии. Зависимость соотношения продуктов реакции от природы и концентрации нуклеофила и основания, строения алкилгалогенида, природы растворителя, учет этих зависимостей в планировании синтеза с использованием химических свойств галогеналканов. Амбидентные ионы. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и кислотами Льюиса на примере реакции Фриделя-Крафтса как способ увеличения их электрофильной активности. Восстановление галогеналканов водородом, их взаимодействие с металлами: образование металлорганических соединений, реакция Вюрца.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Хлористый винил и хлорпропен. Способы их получения, химические свойства и применение.

Тема 4.2. Полигалогенопроизводные алифатического ряда Полихлорированные и

полифторированные производные этилена, полимеры на их основе. Тефлон.

Тема 4.3. Ароматические галогенопроизводные Способы получения. Галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции, затрагивающие связь углерод-галоген. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре, представление об их механизме. Взаимодействие арилгалогенидов с металлами: получение металлорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Дегидробензол и механизм кинезамещения. Реакции электрофильного замещения. Понятие об индукционном и мезомерном эффектах заместителей в ароматическом ряду. Эффекты атомов галогенов как заместителей.

Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбокатионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: получение хлорированием толуола, гидролиз.

РАЗДЕЛ 5. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Тема 5.1. Одноатомные насыщенные спирты

Номенклатура, изомерия, классификация.

Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды по связи $C=C$, гидролиз связи C -галоген, восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтезы с использованием металлорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола. Электронная природа и полярность связи $C-O$ и $O-H$, водородная связь и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства, замещение гидроксильной группы при действии серной кислоты, галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиции общих представлений о механизме нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Синтез, свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, кислотами и их производными. Окисление и дегидрирование спиртов; реакция Опенауэра. Основные пути применения спиртов.

Тема 5.2. Ненасыщенные спирты Правило Эльтекова-Эрленмейера. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические

свойства и особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Пропаргиловый спирт. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе.

Тема 5.3. Многоатомные спирты Гликоли: способы их получения, химические свойства: окисление тетраацетатом

свинца и иодной кислотой (реакция Малапрада), межмолекулярная гидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, его свойства. Ди- и полиэтиленгликоли.

Глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена; образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация с образованием акролеина. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит. Ксилит. Сорбит. Азотные эфиры многоатомных спиртов.

Тема 5.4. Фенолы. Ароматические спирты Фенол и его гомологи. Нафтолы. Номенклатура.

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенопроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола (Сергеев, Удрис).

Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухера). Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка (Фриса) сложных эфиров фенолов как способ ацилирования по кольцу. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолформальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, введение ацильной группы (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера-Тимана, Вильсмейера-Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства, образование моно- и диэфиров, циклические эфиры пирокатехина. Гидрохинон и другие фенолы как проявители фотографических материалов. Представление о природных соединениях - производных пирокатехина. Резорцин: получение, реакции, характерные для фенолов, восстановление до дигидрорезорцина. Флюороглуцин: получение, образование эфиров, алкилирование иодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерным превращениям (реакция с NH_3 и NH_2OH). Пирогаллол.

Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства.

РАЗДЕЛ 6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И ЭПОКСИДЫ

Тема 6.1. Простые эфиры

Номенклатура, классификация. Способы получения, взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Образование гидроперекисей, их обнаружение и удаление. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан.

Виниловые эфиры. Получение из ацетиленов и этиленов. Гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами. Полимеризация.

Алкиловые эфиры фенолов: получение, расщепление при действии кислот и его механизм, перегруппировки. Алкоксигруппа как заместитель в реакциях электрофильного замещения. Дифениловый эфир: получение и применение.

Тема 6.2. Эпоксиды Номенклатура, получение, свойства.

РАЗДЕЛ 7. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 7.1. Альдегиды и кетоны алифатического ряда

Номенклатура, классификация.

Способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкилароматических углеводородов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова), гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда-Зайцева). Восстановление нитрилов. Реакции карбоновых кислот и их производных с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (Ружичка). Получение ароматических

карбонильных соединений ацилированием ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса). Электронное строение группы C=O, распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Основные спектральные характеристики и физические свойства.

Химические свойства. Сравнение реакционной способности и путей превращения альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами (полуацетали, ацетали и кетали), пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия. Взаимодействие с азотсодержащими нуклеофилами: образование оксимов, гидразонов и семикарбазонов, взаимодействие с вторичными аминами и образование енаминов, взаимодействие с первичными аминами и образование оснований Шиффа. Взаимодействие с аммиаком (уротропин), реакция Манниха. Взаимодействие с C- нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение магнийорганических соединений. Кетоенольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля). Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей (правило Попова). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл-кетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакция Канниццаро).

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азотиновой группы. Восстановление оксимов, гидразонов, шиффовых оснований, восстановительное аминирование карбонильных соединений. Оксимы: геометрическая изомерия, превращения, катализируемые кислотами, перегруппировка (Бекмана) оксима циклогексанона и ее промышленное значение. Катализируемое основанием разложение гидразонов как способ восстановления карбонильных соединений (реакция Кижнера-Вольфа). Кислотный гидролиз бисульфитных производных, оксимов, гидразонов, ацеталей и кеталей как метод выделения и очистки карбонильных соединений.

Тема 7.2. Альдегиды и кетоны ароматического ряда Способы синтеза. Бензоиновая конденсация. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Тема 7.3. α , β -Непредельные альдегиды и кетоны Общие методы синтеза: окисление олефинов по аллильному положению и спиртов

аллильного типа, кетоновая конденсация карбонильных соединений. Синтез акролеина дегидратацией глицерина. Электронное строение и его связь с реакционной способностью α , β -непредельных карбонильных соединений. Химические свойства. Сходство и различие химических свойств α , β -непредельных альдегидов и кетонов: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами, восстановление металлами в присутствии источников протонов. Селективное окисление альдегидной группы. Реакции присоединения воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака, аминов, цианистого водорода, магнийорганических соединений. Реакция конденсации с CN- активными соединениями (реакция Михаэля).

Тема 7.4. Дикарбонильные соединения Номенклатура и классификация. Способы получения, основанные на реакциях окис-

ления, нитрозирования и конденсации. α -Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, метилглиоксаль; образование устойчивых гидратов, катализируемые основаниями превращения в гидроксикислоты. Реактив Чугаева и комплексы металлов на их основе. Бензил, бензиловая группировка. β -Дикарбонильные соединения, кето-енольная таутомерия. С- и О-алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов на примере ацетилацетона.

Тема 7.5. Хиноны Получение *o*- и *n*- бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и ди-

оксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Антрахинон: получение, представление о свойствах и применении.

РАЗДЕЛ 8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Тема 8.1. Монокарбоновые кислоты и их производные Классификация и номенклатура.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и альдегидов, синтеза с использованием магний- и литийорганических соединений, окиси углерода малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот.

Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Физические свойства карбоновых кислот и их производных. Водородные связи и образование димерных ассоциатов.

Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителя в алкильной цепи или бензольном ядре. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, нитрилы. Представление о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа на примере реакции этерификации и омыления. Восстановление и галогенирование кислот (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Высшие карбоновые кислоты: маргариновая, пальмитиновая, стеариновая. Реакции замещения в бензольном ядре кислот ароматического ряда. Представление об основных путях использования карбоновых кислот. Мыла. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, реакция Розенмунда-Зайцева, реакции с магнийорганическими соединениями. Хлористый бензоил: получение, реакционная способность при взаимодействии с нуклеофилами, использование в качестве реагента бензоилирования. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, реакция Буво-Блана. Реакции пере-этерификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), реакция Перкина. Амиды: кислотные свойства, причины пониженной кислотности по сравнению с аммиаком и аминами, основные пути превращения в амины (восстановление, реакция Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов и гидроксамовых кислот), реакция с азотистой кислотой (Буво), представление об основных путях использования амидов. Взаимопревращения амидов и нитрилов: каталитическое гидрирование, восстановление алюмогидридом лития, реакция с магнийорганическими соединениями. Амидины: причины повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

Тема 8.2. Дикарбоновые кислоты Номенклатура и классификация.

Методы синтеза: окисление циклоалканов, алициклических спиртов и кетонов, ароматических и алкилароматических углеводов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение щавелевой кислоты из формиата натрия.

Химические свойства. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Образование производных по одной и обоим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: реакции декарбоксилирования, декарбонилирования, окисления. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их синтетическое использование. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины повышенной легкости его протекания, конденсации с карбонильными соединениями. Свойства малонового эфира и их синтетическое использование: конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по кратной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натриймалонового эфира, превращение продуктов этих реакций в карбоновые кислоты (синтезы Конрада). Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид и его применение для синтеза антрахинона и его производных, триарилметановых красителей; фталимид и его использование для синтеза аминов (реакция Габриэля) и антраниловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Респеленты, пластификаторы. Терепфталевая кислота, диметилтерепфталат и его использование.

Тема 8.3. Непредельные моно- и дикарбоновые кислоты Классификация Методы получения α , β -непредельных карбоновых кислот. Элек-

тронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$. Присоединение воды, аммиака, галогеноводородов, причины ориентации, наблюдаемой в этих реакциях. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Плексиглас. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Липиды, жиры. Олифа и другие высыхающие масла.

Способы получения малеиновой кислоты и ее ангидрида. Стереоизомерия и взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявление стереоизомерии в различиях их химических свойств и в пространственном строении продуктов их реакций, протекающих по связи $C=C$. Ацетилендикарбоновая кислота как диенофил в реакции Дильса-Альдера.

РАЗДЕЛ 9. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Фосген, мочевины и ее производные, сложные эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазол, ксантогенаты. Гуанидин, причины высокой основности. Пути практического использования производных угольной кислоты.

РАЗДЕЛ 10. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Тема 10.1. Алифатические нитросоединения Номенклатура и классификация.

Способы получения нитросоединений. Нитрование алканов (реакция Коновалова), обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.

Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер.

Химические свойства. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. С-Н-кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений: галогенирование, нитрозирование и его использование для идентификации нитросоединений, различающихся строением алкильного радикала, конденсация с карбонильными соединениями и присоединение по связи С=C, активированной электроноакцепторными заместителями. Таутомерия нитросоединений и реакции ацилформы: гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Применение нитросоединений. Синтез гидроксилamina из нитроэтана. Нитроуксусный эфир и его применение в синтезе аминокислот.

Тема 10.2. Ароматические нитросоединения Получение, механизм нитрования при электрофильном замещении ароматических соединений, нитрующие агенты.

Химические свойства. Реакции электрофильного замещения, влияние нитрогрупп на скорость и ориентацию. Нитропроизводные толуола, тротил. СН-Кислотность фенолнитрометана. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. Продукты неполного восстановления ароматических нитросоединений. Нитрозосоединения: таутомерия, димеризация, реакции конденсации. Фенилгидроксилamin, азоксибензол и их перегруппировки. Гидразобензол, бензидиновая и семидиновая перегруппировки.

Полинитроароматические соединения: реакции частичного восстановления, нуклеофильное замещение нитрогруппы, образование комплексов с переносом заряда (пикраты).

РАЗДЕЛ 11. АМИНЫ Классификация, номенклатура.

Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидрокси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления нитросоединений (реакция Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировках амидов (реакция Гофмана), азидов (перегруппировка Курциуса), гидразидов карбоновых кислот и гидроксамовых кислот (реакция Лоссена).

Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образовыванию водородных связей. Основные спектральные характеристики.

Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксильрование, ацилирование и его значение в химии аминов, взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических аминов и пути их использования. Образование четвертичных аммониевых солей из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение, практическое использование в качестве катализаторов межфазного переноса. Четвертичные аммониевые основания и оксиды аминов: реакции разложения с образованием олефинов (реакция Гофмана и Коупа). Енамины.

Свойства ароматических аминов: взаимодействие с электрофилами. Реакции алкилирования и сульфирования ароматических аминов, сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты. Ацилирование ароматических аминов как защитная реакция для дальнейшего проведения реакций галогенирования и нитрования. Нитрозирование и диазотирование ароматических аминов. Важнейшие представители ароматических моно- и диаминов, основные пути их использования. Синтез гетероциклических соединений из *o*-фенилендиамина и *o*-аминофенола.

РАЗДЕЛ 12. ДИАЗО - И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Тема 12.1. Диазосоединения ароматического ряда Диазотирование ароматических аминов

(реакция Грисса). Электронное строение, катион диазония как электрофильный реагент. Взаимопревращения различных форм диазосоединений.

Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (реакции Зандмейера, Несмеянова).

Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие, зависимость условий проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго красный как представители красителей, используемых в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений. Использование этих реакций для синтеза производных гидразина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений.

РАЗДЕЛ 13. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Тема 13.1. Алифатические гидроксикислоты

Номенклатура и классификация.

Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов и гидроксинитрилов. Синтез β -гидроксикислот по реакции Реформатского. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот. Гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты.

Химические свойства. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы. Представление о стереохимии гидроксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации хирального центра (Вальден).

Тема 13.2. Ароматические гидроксикислоты Получение карбоксилированием фенолятов и нафтонолятов по Кольбе-Шмитту, взаимопревращения солей гидроксibenзойных кислот и влияние природы катиона щелочного металла и температуры на направление этих реакций. Салициловая кислота, аспирин, салол. Пути использования гидроксibenзойных и нафтойных кислот и их производных.

РАЗДЕЛ 14. АЛЬДЕГИДО И КЕТОКИСЛОТЫ

Номенклатура и классификация. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты.

Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных.

Химические свойства. β -Альдегидо- и β -кетокислоты, их конденсация с карбонильными соединениями, присоединение по связи $C=C$, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), и синтетическое использование этих реакций. Взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина. Реакция бромирования, нитрозирования, азосочетания, ацетилирования, взаимодействие с магниорганическими соединениями и diaзометаном. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его SN -кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность и использование в синтезе кетонов и карбоновых кислот.

РАЗДЕЛ 15. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Тема 15.1. Аминокислоты

α, β, γ -Аминокислоты. Конфигурация природных L-аминокислот. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Электрофорез.

Химические свойства карбоксильной и аминогрупп. Хелаты. Бетаины. Поведение при нагревании (в сравнении с гидроксикислотами). Синтез сложных эфиров и N-ацилирование - путь к пептидному синтезу.

Важнейшие способы синтеза аминокислот: из галогенкарбоновых кислот, синтез Штреккера-Зелинского, алкилирование анионов СН-кислот, энантиоселективный синтез.

Тема 15.2. Полипептиды и белки Полипептиды. Белки. Четыре уровня организации нативных белков.

РАЗДЕЛ 16. УГЛЕВОДЫ

Тема 16.8. Моносахариды

Номенклатура и классификация. Стереои́зомерия, конфигурационные ряды. Важнейшие представители. Кольчато-цепная таутомерия.

Характерные химические свойства: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно.

Тема 16.2. Ди- и полисахариды Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза). Полисахариды (крахмал, гликоген, целлюлоза).

Представление о нахождении углеводов в природе и путях их использования.

РАЗДЕЛ 17. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 17.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Индол и природные соединения индольного ряда

Общие методы синтеза и взаимопревращение циклов (Юрьев). Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия гетероцикла с электрофилами.

Сравнительная характеристика физических и химических свойств фурана, тиофена, пиррола и бензола. Реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пирролиновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Аналогия в свойствах пиррола и фенола. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера).

Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных.

Представление о природных соединениях индольного ряда, индиго. Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении.

Тема 17.2. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных.

Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование N-окиси. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям. Гидрирование пиридинового цикла. Влияние гетероатома на реакционную способность пиридинового цикла в целом и его отдельных положений. Аналогия в химических свойствах пиридина и нитробензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Активность метильной группы в зависимости от ее расположения в пиридиновом ядре. Влияние положения функциональной группы в кольце на свойства гидрокси- и аминопиридинов, таутомерия гидроксипиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового цикла.

Тема 17.3. Хиолин и его простейшие производные Методы построения хиолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединениями (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Окисление хиолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хиолина. Изохиолин. Представление о природных соединениях, лекарственных

2. Совокупность заданий испытания (билетов)

1. Теория химического строения А.М.Бутлерова. Особенности электронного строения атома углерода. Ионная и ковалентная связи, способы их образования. Типы ковалентных связей. Характеристики химических связей. Относительная электроотрицательность атомов.
2. Классы органических соединений, функциональные группы.
3. Классификация реакций и реагентов.
4. Индукционный и мезомерный эффекты, их влияние на реакционную способность органических веществ.
5. Алканы. Номенклатура, изомерия. Способы получения: промышленные и лабораторные (восстановление галогеноалканов, непредельных углеводородов, гидролиз магнийорганических соединений). Реакции Вюрца. Электронное строение алканов. Характеристики связей. Физические свойства.
6. Химические свойства. Строение радикалов, их устойчивость. Реакции радикального замещения (S_R); их механизм. Реакции галогенирования, сульфирования, сульфохиоирования, сульфоокисления, нитрования, расщепления. Отдельные представители – метан, этан, вазелин, озокерит, парафин.
7. Алкены. Номенклатура, изомерия. Способы получения: крекинг нефти, дегидрогалогенирование галогеноалканов, внутримолекулярная дегидратация спиртов, правило Зайцева (механизм). Гидрирование алкинов, дегалогенирование дигалогеноалканов. Электронное строение, характеристики σ - и π -связей. Физические свойства.
8. Химические свойства. Механизм реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова, перекисный эффект Хараша. Гидрирование алкенов. Реакции галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации, присоединения кислот. Реакции полимеризации, окисления различными окислителями. Анализ алкенов: реакция бромирования, озонолиз. Отдельные представители – этилен, пропилен, бутилен, изобутилен, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.
9. Алкадиены. Классификация, номенклатура, изомерия. Сопряженные алкадиены – способы получения, физические свойства. Электронное строение и его особенности. Химические свойства – реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование). Димеризация и полимеризация алкадиенов. Отдельные представители – дивинил, изопрен.
10. Алкины. Номенклатура, изомерия. Способы получения: карбидный метод, дегидрирование алканов и алкенов, дегалогенирование тетрагидрогалогеноалканов, дегидрогалогенирование дигалогеноалканов, алкилирование ацетиленовых углеводородов. Электронное строение, характеристика связей.
11. Химические свойства: кислотность, реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование), их механизм. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения (механизм). Реакция изомеризации Фаворского. Отдельные представители – ацетилен.
12. Галогеналканы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Характеристики связи C-Hal. Индукционный эффект галогенов. Физические свойства.
13. Химические свойства – реакции нуклеофильного замещения – S_N2 , S_N1 (механизмы

реакций). Реакции элиминирования – E_2 , E_1 (механизмы реакций). Галогеналканы, как алкилирующие реагенты. Отдельные представители – хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, тетрахлорэтилен, фторотан, йодоформ.

14. Галогеналкены, галогеналкины. Номенклатура, изомерия, классификация. Способы получения. Электронное строение винил- и аллилгалогенидов. Подвижность галогена у этих типов соединений. Химические свойства. Применение.
15. Одноатомные спирты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения – ферментативный гидролиз сахаров, гидролиз галогеноалканов и сложных эфиров, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений. Синтез Гриньяра. Физические свойства. Водородная связь и её влияние на свойства спиртов. Электронное строение, характеристики связей С–О и О–Н. Кислотно-основные свойства спиртов.
16. Химические свойства – образование алкоголятов, взаимодействие спиртов с магнийорганическими соединениями. Реакции дегидратации и этерификации. Образование галогеналканов. Окисление спиртов. Отдельные представители – этанол, метанол.
17. Непредельные спирты. Номенклатура, изомерия. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Виниловый, аллиловый, пропаргиловый спирты. Их применение. Многоатомные спирты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – гидролиз дигалогеноалканов, реакция Вагнера, гидратация окисей. Химические свойства: кислотность, образование гликолятов, простых и сложных эфиров. Пинаколиновая перегруппировка (механизм). Отдельные представители – этиленгликоль. Глицерин и нитроглицерин – их получение и химические свойства. Образование глицератов, полных и неполных эфиров. Применение.
18. Простые эфиры. Номенклатура, изомерия. Способы получения – дегидратация спиртов, алкилирование спиртов – синтез Вильямсона. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства: эфиры как слабые основания – образование оксониевых соединений, реакции расщепления.
19. Альдегиды и кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: окисление спиртов, пиролиз карбоновых кислот и их солей, магнийорганический синтез, окисление спиртов и алкенов (озонолиз), гидратация алкинов (реакция Кучерова) гидролиз геминальных дигалогеноалканов, оксосинтез. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.
20. Химические свойства: общий механизм реакций нуклеофильного присоединения. Кислотно-основной катализ. Присоединение магнийорганических соединений, синильной кислоты, гидросульфита натрия, аминов и их производных (механизмы реакций). Образование полуацеталей, ацеталей, кеталей. Реакции окисления, галогормная реакция. Реакция Кижнера. Реакции конденсации – альдольная, кротоновая, сложноэфирная, Канниццаро (механизмы). Реакция Манниха. Основания Шиффа. Реакции замещения в углеводородном радикале. Отдельные представители: формалин, параформ, уротропин, хлоральгидрат, ацетальдегид, ацетон.
21. Ненасыщенные карбонильные соединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Акролеин и метилвинилкетон – получение. Химические свойства. Применение.
22. Диальдегиды и диуктоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Глиоксаль, диацетил, ацетилацетон, ацетонилацетон, глутаровый альдегид.
23. Одноосновные карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: оксосинтез, окисление алкенов, алкинов, спиртов, альдегидов и кетонов, магнийорганический синтез. Гидролиз, производных карбоновых кислот (механизм), соединений содержащих трихлорметильную группу. Физические свойства. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Водородные связи.
24. Химические свойства Кислотность Влияние заместителя на кислотность. Реакции

- ацилирования Кислотно-основной катализ (механизм), ацилирующие агенты. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, – их способы получения и химические свойства.
25. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения, электронное строение, химические свойства. Отдельные представители – акриловая, метакриловая, кротоновая кислоты.
 26. Двухосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – окисление гликолей, гидролиз динитрилов и др. Физические свойства. Химические свойства: образование производных карбоновых кислот. Отношение к нагреванию. Отдельные представители – янтарный ангидрид – его получение и свойства. Малоновый эфир – строение аниона малонового эфира. Синтезы на основе малонового эфира. Малеиновая и фумаровая кислоты. Электронное строение. Кислотность. Химические свойства непредельных дикарбоновых кислот.
 27. Нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения – реакция Коновалова и др. Электронное строение нитрогруппы. Семиполярная связь. Физические свойства. Химические свойства: восстановление нитрогруппы, взаимодействие со щелочами, азотистой кислотой формальдегидом (механизмы реакций).
 28. Амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, нитрилов, изонитрилов, амидов. Алкилирование аммиака. Гофмановское расщепление амидов кислот (механизм), синтез Габриэля. Физические свойства. Электронное строение молекул аммиака и аминов. Строение солей аммония. Кислотность и основность аминов, образование водородных связей, влияние природы заместителя на основность. Химические свойства: образование солей, алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой и магнийорганическими соединениями. Качественная реакция на первичные амины.
 29. Нитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства. Восстановление и гидролиз нитрилов (механизм), взаимодействие с магнийорганическими соединениями. Отдельные представители – ацетонитрил. Изонитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Химические свойства. Семиполярная связь. Восстановление и гидролиз изонитрилов, механизм реакции.
 30. Галогензамещённые карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Химические свойства.
 31. Гидроксикарбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: α -, β -, γ - и δ -гидроксикарбоновых кислот. Химические свойства.
 32. Оптическая изомерия. Поляризованный свет, поляриметры. Понятие об асимметрическом атоме углерода. Удельное вращение. Формулы Фишера. Оптические антиподы, диастериомеры. Мезоформа. Рацематы и их разделение. Относительная и абсолютная конфигурации. Вальденское обращение. Асимметрический синтез. Отдельные представители – яблочная и винные кислоты.
 33. Альдегидо- и кетокислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Ацетоуксусная кислота. Ацетоуксусный эфир – получение и химические свойства. Кетонольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Реакции кетонной и енольной формы. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.
 34. Аминокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия, Способы получения: гидролиз белков, аминирование кислот, восстановление оксимов и гидразонов. Реакция Штреккера–Зелинского, метод Родионова. Кислотно-основные свойства аминокислот. Биполярный ион. Изоэлектрическая точка. Химические свойства: реакции карбоксильной и аминогрупп. Ацилирование по Шоттен–Бауману. Отношение аминокислот к нагреванию. Биологическая роль аминокислот.
 35. Моносахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Дезокси- и аминосахара.

Формулы Фишера, Колли-Толленса, Хеурса. Фуранозный и пиранозный цикл. Полуацетальный гидроксил и его особенности. Аномеры. Мутаротация. Способы получения: фотосинтез, гидролиз полисахаридов, окисление многоатомных спиртов, циангидринный синтез. Химические свойства: окисление и восстановление моносахаридов. Эпимеры. Озаны. Гликозиды. Алкилирование и ацилирование углеводов. Взаимодействие с гидросиламином, синильной кислотой.

36. Олигосахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды, методы получения, химические свойства. Полисахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Отдельные представители: целлюлоза, крахмал, амилоза, амилопектин. Химические свойства.
37. Арены. Небензойные ароматические системы. Классификация, номенклатура, электронное строение, ароматичность, правило Хюккеля. Способы получения и химические свойства бензола и его гомологов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Энергетическая диаграмма. Механизм ориентирующего влияния заместителей.
38. Галогенарены. Классификация, номенклатура, изомерия. Введение галогена в ядро и боковую цепь (механизм). Физические свойства, электронное строение. Подвижность галогена в ароматическом кольце и боковой цепи. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду (механизм). Влияние природы заместителя на подвижность галогена. Химические свойства: реакции электрофильного замещения. Отдельные представители.
39. Аренсульфонокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции сульфирования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: образование солей, реакции замены сульфогруппы. Производные сульфокислот: сульфогалогениды, эфиры, амиды – номенклатура, способы получения и химические свойства.
40. Ароматические нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление нитросоединений в различных средах. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Влияние нитрогруппы на реакционную способность.
41. Жирноароматические нитросоединения. Номенклатура. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление, взаимодействие нитросоединений со щелочами.
42. Фенолы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения одноатомных фенолов. Физические свойства, электронное строение. Кислотность фенолов, влияние природы заместителя на кислотность. Химические свойства: реакции алкилирования, ацилирования, нитрования, сульфирования и галогенирования. Качественная реакция на фенольный гидроксил. Отдельные представители. Двух- и трёхатомные фенолы. Номенклатура, изомерия. Способы получения и химические свойства. Отдельные представители.
43. Ароматические спирты. Номенклатура, изомерия, способы получения и химические свойства.
44. Ароматические амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, аммонолиз галогенопроизводных, восстановительное аминирование, восстановление нитрилов, гофмановское расщепление амидов кислот. Физические свойства, электронное строение. Основность аминов. Влияние природы заместителя на основность.
45. Химические свойства: алкилирование, ацилирование (механизм), реакции электрофильного замещения и их особенности, взаимодействие с азотистой кислотой. Отдельные представители. Номенклатура, способы получения и химические свойства ароматических аминов с аминогруппой в боковой цепи. β -Фенилэтиламина, их прак-

тическая значимость.

46. Диазосоединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Электронное строение солей диазония. Реакция диазотирования как метод получения солей диазония, её механизм. Реакции солей диазония с выделением и без выделения азота. Азосоединения. Номенклатура, изомерия. Реакция азосочетания и её механизм. Диазо- и азосоставляющая. Влияние pH среды, стерических факторов, природы заместителя на скорость реакции азосочетания. Восстановление азосоединений. Применение азосоединений в качестве индикаторов. Причины возникновения окраски, хромофорные и ауксохромные группы. Метилоранж.
47. Ароматические альдегиды. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: гидролиз дигалогенопроизводных, окисление алкилбензолов, ароматических спиртов, алкенилбензолов, восстановление хлорангидридов ароматических карбоновых кислот (реакция Розенмунда), синтез с участием магнийорганических соединений. Реакции Гаттермана-Коха, Вильсмайера – Хаака и Тимана – Реймера. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.
48. Химические свойства: Реакции окисления, восстановления, восстановительное аминирование, взаимодействие с реактивом Гриньяра. Образование циангидринов и бисульфитных производных, взаимодействие с аммиаком и производными аммиака. Реакции конденсации и их механизм (Кляйзена, Канницаро, бензоиновая, Перкина). Реакции бензольного кольца под влиянием карбонильной группы.
49. Ароматические кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: реакции Фриделя-Крафтса (механизм) и Фриса, окисление вторичных ароматических спиртов, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных, пиролиз ароматических карбоновых кислот и их солей. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: окисление, восстановление, восстановительное аминирование, галогенирование ароматических и жирноароматических кетонов. Реакции конденсации. Бекмановская перегруппировка оксимов. Отдельные представители: бензальдегид, ацетофенон, ванилин.
50. Ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: Окисление гомологов бензола, ароматических спиртов, альдегидов и кетонов; гидролиз тригалогенопроизводных и производных ароматических карбоновых кислот, реакции ацилирования бензольного кольца по Фриделю – Крафтсу, металлорганический синтез. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Влияние природы заместителя на кислотность.
51. Химические свойства: образование производных карбоновых кислот (солей, эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов).
52. Двухосновные ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Химические свойства. Фталевый ангидрид, фенилмалоновая кислота. Циклические амиды, их кислотность.
53. Жирноароматические карбоновые кислоты. Фенилуксусная кислота, получение. Коричная кислота, миндальная кислота.
54. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол, индол). Общая характеристика. Номенклатура. Изомерия. Общие и специальные методы получения. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические свойства: реакции электрофильного замещения (механизм), взаимодействие с сильными кислотами (ацидофобность) и диенофилами. Реакции с нуклеофильными реагентами. N-H кислотность пиррола и индола. Реакции окисления и восстановления.
55. Пиридин. Номенклатура, изомерия, способы получения: промышленные и лабораторные. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические

свойства: реакции пиридина как основания, алкилирование и ацилирование электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм), восстановление, окисление.

56. Хиолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: методы Скраупа, Бишлера, Моделунга. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции хиолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление хиолина.
57. Изохиолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: метод Бишлера-Напиральского. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции изохиолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление изохиолина. Отдельные представители.

5. Рекомендованная литература.

Основная литература

1. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. в 2-х томах. М.: Дрофа, 2010.
2. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др. под ред. акад. РАН Н.С. Зефирова. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Т. 1-4. М., МГУ Изд. «Бином», 2004-2005.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1,2. М.: Академкнига, 2006.
5. Органическая химия. Под редакцией Тюкавкиной Н.А. М.: Дрофа, 2002, в 2-х кн.
6. Органикум. Т.1,2. М.: Мир, 2008.
7. Илиел Э. Основы органической стереохимии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.
8. Щербина А.Э. Органическая химия: Задачи и упражнения. Минск: Новое знание, 2007.
9. Шабаров Ю. С. Органическая химия. Т.1,2. М.: Химия, 2002.
10. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004.
11. Хлебников А.Ф., Новиков М.С. Современная номенклатура органических соединений или как правильно называть органические вещества. СПб.: НПО «Профессионал», 2004.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990.
13. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990.
14. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, т.1-2.
15. Гауптман З., Греффе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Мир, 1979.
16. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978, т.1-2.

Дополнительная литература

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999.
2. Сайкс М. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
4. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1969, кн.1-2.
5. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн.1 и 2. М.: Химия, 1981.
6. Марч Дж. Органическая химия. В 4 т. М.: Мир, 1985, т.1-4.
7. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК. М.: Наука, 1989.
8. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983.
9. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Пржиялговская Н.М. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1977.
10. Курц А.Л. Задачи по органической химии с решениями. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
11. Сборник задач по органической химии / Под ред. А.Е. Агронома. М.: МГУ, 2000.

12. Янковский С.А., Данилова Н.С. Задачи по органической химии. М.: Колос, 2000.
13. Вопросы и задачи по органической химии / Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Высшая школа, 1988.
14. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Высшая школа, 1983.
15. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2001.
16. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структуры. М.: Мир, 1987.

6. Список интернет-ресурсов

1. Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова:
<http://www.chem.msu.su/rus/weldept.html>
2. Органическая химия (электронный учебник):
<http://www.chemistry.ssu.samara.ru>
3. Органическая химия в лаборатории: <http://www.orgchemlab.com>
4. База данных по химии «Химик»: <http://www.xumuk.ru>
5. База данных Organic Syntheses: <http://www.orgsyn.org/>
6. База данных ChemSynthesis: <http://www.chemsynthesis.com/>
7. База данных Organic Chemistry Portal: <http://www.organic-chemistry.org/>
8. База данных ChemSpider SyntheticPages: <http://cssp.chemspider.com/>