

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета  
Ю.Г. Слизов  
«10» 08 2016 г.



**ПРОГРАММА-МИНИМУМ**

кандидатского экзамена по специальности

**02.00.03 «Органическая химия»**

по химическим и техническим наукам

основной образовательной программы высшего образования – программы подготовки  
научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению

**04.06.01 - Химические науки**

Уровень высшего образования – подготовка кадров высшей квалификации

## ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

### 02.00.03 «Органическая химия»

по химическим, физико-математическим  
и техническим наукам

#### ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы.

Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими.

Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах.

Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих  $\pi$ -связи. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала.

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

#### 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей С-Н, нехарактеричность колебаний связей С-С; алкены – характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания С=C от

различных факторов; алкины, ароматические соединения – характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания С-Н; карбонильные соединения – характеристические частоты, влияние сопряжения связей С=О с другими кратными связями.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле.

Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Относительные интенсивности сигналов.

Шкала химических сдвигов  $^1\text{H}$  в органических соединениях. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  для органических молекул.

Химические сдвиги и строение молекул. Характеристичность химических сдвигов, эмпирические правила их оценки по аддитивным схемам.

## 2. АЛКАНЫ

Природа С-С и С-Н связей,  $sp^3$ -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

## 3. АЛКЕНЫ

Природа двойной углерод-углеродной связи,  $sp^2$ -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термолизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев).

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп в молекуле.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Образование “мостиковых” интермедиатов. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного

присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение.

*син*-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм *син*-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Эпоксидирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, *m*-хлорнадбензойная (МСРВА) кислоты, диоксираны. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции.

#### 4. АЛКАДИЕНЫ

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей.  $\pi$ -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам.

Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера как одна из "мощных реакций" ([4+2]-циклоприсоединение) для создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. о-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция.

Катализ в реакции Дильса-Альдера.

Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Региоселективность циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Региоселективность гетеро-реакции.

Полимеризация алкенов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

Алены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

#### 5. АЛКИНЫ

Природа тройной связи, *sp*-гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Циклоолигомеризация алкинов.

## **6. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ, НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА**

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот.

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в  $S_N1$ - и  $S_N2$ -процессах.

Реакции нуклеофильного замещения  $S_N2$ -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия  $S_N2$ -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в  $S_N2$ -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость  $S_N1$ -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в  $S_N1$ -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Внутримолекулярная радикальная циклизация алкенил- и алкенилгалогенидов под действием трибутиллово-гидрида.

## **7. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода органических субстратов на литий (реакция металлизирования).

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами.

Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу.

## 8. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

Оксираны. Методы их получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

## 9. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Реакции  $\beta$ -элиминирования. Классификация механизмов  $\beta$ -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Конкуренция E1 и S<sub>N</sub>1, E2 и S<sub>N</sub>2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

## 10. АРОМАТИЧНОСТЬ. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензо-производные. Критерии

ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия.

Ароматические катионы и анионы C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов.

Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

## **11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ**

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о s- и p-комплексах.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфорирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента.

Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в o- и p-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

## **12. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ**

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения.

Механизм присоединения-отщепления (S<sub>N</sub>Ar). Примеры S<sub>N</sub>Ar реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S<sub>N</sub>Ar реакций в органическом синтезе.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

$S_{Ar}1$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи.

### 13. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Ацилирование и формилирование аренов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком(уротропин), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алколюлятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Строение енолятов (олигомерные структуры).

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (О- и С-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетоефиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Нитрозирование кетонов и реакция с диоксидом селена.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Восстановление альдегидов и кетонов комплексами гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкоксиалюмогидриды.

Окисление карбонильных соединений. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами.

Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая



конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -енонам (реакция Михаэля).

$\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов по связи  $C=C$ .

Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции.

#### 14. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -йодидов по Хундиккеру, Предельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения. Реакции ангидридов кислот.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование амбидентного цианид-иона. Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магний- и литийорганическими соединениями.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, синтез из нитрилов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-

дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Двухосновные карбоновые кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилирование малоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман).

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир как диенофилы.

## 15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия).

СН-Кислотность. Восстановление в амины. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

## 16. АМИНЫ

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциуса).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

## 17. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Тетрафторобораты и гексафторофосфаты арендиазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор, бром, иод, и водород.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители, рН-индикаторы.

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

Диазометан, его строение (структурное родство с  $N_2O$ ).

## 19. ФЕНОЛЫ

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как НО-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и О-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталейны: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид).

Понятие о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Окисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

## 20. ЦИКЛОАЛКАНЫ (АЛИЦИКЛЫ) И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Классификация алициклов. Энергия напряжения в алициклах и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах (угловое, торсионное, трансаннулярное) и подразделение алициклов на малые, средние и макроциклы.

Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана.

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана (кресловидная и твист-форма). Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда

циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов).

## **21. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол.

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу.

## **22. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и –фуранозы. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Терпены, терпеноиды. Понятие об основных этапах биосинтеза. Участие КоА и АТФ.

## **23. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Селективная защита одной из неравноценных карбонильных групп в молекуле.

Защита аминогруппы. Защитные группы.

## **24. ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Реферативные журналы: РЖ Химия, ChemicalAbstracts. Расположение информации в этих журналах, указатели. Методика поиска нужной информации.

Справочник по методам синтеза и свойствам органических соединений “Beilstein”. Принципы расположения материала в справочнике. Методика поиска нужной информации.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, *Органическая химия*, М., Бином, 1999-2002, т.1–4.
2. А.Терней, *Современная органическая химия*, М., Мир, 1981, т. 1-2.
3. Дж. Робертс, М. Касерио, *Органическая химия*, М., Мир, 1978, т.1-2.
4. Ю.С. Шабаров, *Органическая химия*, т.1, 2, М., Химия, 1994.
5. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, *Начала органической химии*, М., 1974, т.1-2.
6. Дж. Марч, *Органическая химия*, М., Мир, 1987-1988.
7. В.М.Потапов, *Стереохимия*, М., Химия, 1978.
8. П. Ласло, *Логика органического синтеза*, М., Мир, 1998, т.1, 2.
9. *Химическая энциклопедия*, т. I - V, 1988-1998.
10. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии*, М., МГУ, 1979.
11. А. Жунке, *Ядерный магнитный резонанс в органической химии*, М., Мир, 1974.
12. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*, М., Мир, 1984.
13. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии*, М., Бином, 2003.