



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ

И.о. заместителя руководителя УФИЦ
РАН по научно-организационной работе
И.Ф. Шаяхметов

«20» 04 2023 г.



ПРОГРАММА

вступительных испытаний по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам аспирантуры – программам подготовки научных кадров в аспирантуре по научной специальности

1.4.3. Органическая химия

Программа вступительных испытаний
одобрена на заседание Ученого совета УФИХ УФИЦ РАН
от «18» апреля 2023 г. Протокол №7

Уфа 2023

Общие указания

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.3.Органическая химия предназначена для лиц, желающих проходить обучение в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук.

В программе описываются порядок проведения вступительного испытания, критерии оценивания, приведен список вопросов программы.

Порядок проведения вступительных испытаний

Вступительное испытание проводится в форме экзамена по экзаменационным билетам. В каждом экзаменационном билете по 2 вопроса. Экзамен проходит в письменной форме. Подготовка к ответу составляет 1 академический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Задания оцениваются от 0 до 100 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

Критерии оценивания

Оценка поступающему выставляется в соответствии со следующими критериями.

Отлично (80-100 баллов)

Поступающий в аспирантуру уверенно владеет материалом, знает основные положения органической химии, классификацию, химические свойства и области применения органических соединений, сопровождает ответы схемами синтезов и химических превращений, уверенно отвечает на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.

Хорошо (60-79 баллов)

Поступающий в аспирантуру владеет материалом, знает основные положения органической химии, классификацию, химические свойства и области применения органических соединений, сопровождает ответы схемами синтезов и химических превращений, в которых допускает отдельные неточности. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

Удовлетворительно (20-59 баллов)

Поступающий в аспирантуру знаком с основным материалом программы, знает основные положения органической химии, классификацию, химические свойства и области применения органических соединений, сопровождает ответы схемами синтезов и химических превращений, но допускает некоторые неточности, погрешности, не указывает необходимых деталей условий реакций. Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.

Неудовлетворительно (менее 20 баллов)

Поступающий в аспирантуру не владеет основным материалом программы, не знаком с основными положениями органической химии, классификацией, химическими свойствами органических соединений, не способен описать синтез и химические превращения органических соединений, представленных в экзаменационном билете. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

ТИПОВАЯ ПРОГРАММА
вступительных испытаний по специальной дисциплине
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Введение

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Способы изображения молекул органических соединений, структурные и электронные формулы (Г. Льюис). Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия и ее виды. Гомология. Основные функциональные группы. Классификация органических соединений.

1. Основы номенклатуры органических соединений

Заместительная номенклатура, ИЮПАК. Понятия родоначальной структуры, характеристических групп. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных, непредельных, ароматических радикалов. Старшинство функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -Связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.

Кислоты и основания (Й. Бренстед, Г. Льюис). Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, простых эфиров, карбоновых кислот, кетонов и аминов. Константа кислотности pK_a , константа основности pK_b . Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

2. Основы стереохимии

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом; клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (*син*-перипланарная), заторможенная (*анти*-перипланарная), скошенная (*гош*-) конформации.

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для

возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип *R,S*-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана-Ингольда-Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации.

Проекционные формулы (Э. Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. *Мезо*-формы. *Эритро*- и *трео*-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. *Цис*-, *транс*-; *Z*-, *E*- и *син*-, *анти* - номенклатура.

3. Алканы

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа С-С и С-Н-связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов (дейтериеводородный обмен и галогенирование и нитрование в суперкислой среде).

4. Алкены

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов Реакция Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стерео- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Метатезис алкенов. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (П.А. Прилежаев) и до

диолов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью KMnO_4 или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение H_2S , RSH и тетрагалогенметанов к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные π -орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

5. Алкины

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана. Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. SH -кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.

Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами (А.Е. Фаворский, В. Реппе). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

6. Алкадиены

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов. Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его π -орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Участие низших свободных (НСМО) и высших заполненных (ВЗМО) орбиталей реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза. Строение аллена, реакции присоединения к алленам.

7. Алициклические соединения

Циклоалканы и их производные. Классификация алициклонов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную

способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

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 (Н.Я. Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации). Трансанулярные реакции в средних циклах. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов.

Каркасные соединения: адамантан, кубан, призмам, тетраэдран.

8. Арены

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены ароматические и неароматические. Круг Фроста. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантово-химический (сравнение расчетных величин энергии делокализации на один π -электрон), энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.

Получение ароматических углеводородов в промышленности — каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.

Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

9. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевы ноны в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие о *ипсо*-атаке и *ипсо*-замещении в реакциях

нитрования.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы — изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Триарилметилкатионы, анионы и радикалы. Методы их генерирования и стабильность.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции.

10. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

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

2. Механизм присоединения-отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные π -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

3. Механизм S_N1 ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

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

11. Галогенпроизводные углеводородов

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1 , S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Принцип ЖМКО.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе. Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.

12. Реакции элиминирования

Реакции элиминирования, α - и β -элиминирование. Классификация механизмов β -элиминирования: E1, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*- элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов E2 и S_N2, E1 и S_N1. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций β -элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность, на примере реакций замещения, отщепления.

Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены — частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца).

Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.

13. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале C-H кислотности углеводородов.

Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение В. Шленка). Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Далкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

14. Гидроксипроизводные углеводородов

Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые OH-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы S_N1, S_N2, и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов — до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолюв (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония, Кумольный способ получения фенола в промышленности.

Свойства фенолов. Фенолы как OH-кислоты. Сравнение кислотного характера

фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения, в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

15. Простые эфиры

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкокси-меркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.

Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α -галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетиленов и α -галогенэфиров)

Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

16. Альдегиды и кетоны

Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолятионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

Алкилирование и ацилирование енаминов.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Амнометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енамнов (Михаэль). Восстановление α,β -непредельных карбонильных соединений.

17. Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтеза на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы и карбоксилатиона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазометана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Эйстердта)

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью Р₂О₅ и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.

Кетен. Получение и свойства.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилатионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л. Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 1,3-кетокислоты 1,3-дикетонов, амбидентный характер енолятиона.

Амиды. Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование

аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов — лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Л. Гофмана, Т. Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование цианидона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов, взаимодействие с магниевыми и литийорганическими соединениями. Реакция Риттера, образование имидатов.

Производные угольной кислоты: фосген, мочевины и ее производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Получение и основные свойства.

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кнёвенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов.

Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.

α,β -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β -оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот.

Реакции присоединения по двойной C=C-связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами по Вагнеру ($KMnO_4$).

Фумаровая и малеиновая кислоты.

Ацетилендикарбоновая кислота.

18. Хиноны

Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, спиртов, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α,β -непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Хлоранил, его использование для окисления и получение. Хингидрон. Комплексы с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об анион-радикалах. Гидрохинон как ингибитор свободно-радикальных реакций. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применение. Ализарин.

19. Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы

(нигрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда.

20. Амины

Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных 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).

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.

21. Диязосоединения

Общие представления об алифатических диязосоединениях. Диязометан, диязоуксусный эфир, α -диязокарбонильные соединения.

Ароматические диязосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции диязосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).

Реакции диязосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диязосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

22. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов, номенклатура.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиаофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные π -орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестиленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные π -орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

23. Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изoeлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм. Свойства аминокислот: по аминокгруппе, карбоксилу, окисление аминокислот. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминокгруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

24. Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеурса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов йодной кислотой. Образование озазонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани-Фишеру и деградация по Волю-Руффу.

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды — целлюлоза и крахмал.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

25. Физические и физико-химические методы исследования в органической химии

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения,

характеристические частоты поглощения.

Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов, их энергетические характеристики. Понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.

Спектры 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.

Список примерных экзаменационных вопросов по специальной дисциплине «Органическая химия»

1. Основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлерова), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атомов углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.
2. Классификация гетероциклов, номенклатура. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные π -орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом.
3. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.
4. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.
5. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру – Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные π -орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина.
6. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.
7. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы,

- карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффекты. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.
8. Алкины. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.
 9. Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. СН-кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.
 10. Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами (А.Е. Фаворский, В. Реппе). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.
 11. Кислоты и основания (И. Бренстед, Г.Льюис). Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, простых эфиров, карбоновых кислот, кетонов и аминов. Константа кислотности pK_a , константа основности pK_b . Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).
 12. Гидроксипроизводные углеводородов. Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.
 13. Свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы S_N1 , S_N2 и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов – до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.
 14. Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.
 15. Основы стереохимии. Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, «лесопильные козлы», проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (*син*-перипланарная), заторможенная (*анти*-перипланарная) скошенная (*гош*-) конформации.

16. Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация. Отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R,S-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Канна – Ингольда – Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э.Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединения с одним асимметрическим атомом углерода).
17. Ароматические углеводороды. Получение ароматических углеводородов в промышленности – каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакции Вюрца – Фиттига и другие реакции *кросс*-сочетания, алкилирование аренов по Фриделя-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера – Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.
18. Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.
19. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. *Мезо*-формы. *Эритро*- и *трео*-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.
20. Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный способ получения фенола в промышленности. Свойства фенолов. Фенолы как ОН-кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов.
21. Реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка алилиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.
22. Алициклические соединения. Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основе сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения циклоалканов и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана.
23. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации «кресло» циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных

- производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакции замещения, отщепления и окисления.
24. 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 (Н.Я.Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацелоиновая конденсации). Трансанулярные реакции в средних циклах.
Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения: адамантан.
25. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисления аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).
Восстановление α,β -непредельных карбонильных соединений.
26. α,β -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β -окси кислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот. Реакции присоединения по двойной С=С-связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами по Вагнеру (KMnO_4).
Фумаровая и малеиновая кислоты. Ацетилендикарбоновая кислота.
27. Ароматичность. Концепция ароматичности. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Круг Фроста. Концепция ароматичности. Правило Хьюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.
28. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентаденилия. Критерии ароматичности: квантохимический (сравнение расчетных величин энергии делокализации на один π -электрон), энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.
29. Карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия карбоновых кислот. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтеза на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной и уксусной кислот. Галогенирование кислот по Геллю-Фолбгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хундликеру.
30. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах.

- Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.
31. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие о *ipso*-атаке и *ipso*-замещении в реакциях нитрования.
- Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования Аренов и их производных.
- Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращение сульфогруппы.
32. Алкилирование и ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие и ацилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы – изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Триарилметилкатионы, анионы и радикалы. Методы их генерирования и стабильность. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции.
33. Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.
- Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α -галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетилена и α -галогенэфиров).
- Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.
- Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.
34. Нуклеофильное ароматическое замещение. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.
- Механизм отщепления - присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.
- Механизм присоединения - отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.
- Механизм S_N1 ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.
- Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи.
35. Альдегиды и кетоны. Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений.

- Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).
- Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.
36. Химические свойства альдегидов и кетонов. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.
37. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₃-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции).
38. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1, S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.
39. Реакции S_N2-типа. Кинетика, стереохимия, вальденское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Принцип ЖМКО.
- Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.
40. Реакции S_N1-типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.
41. Диазосоединения. Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, α-диазокарбонильные соединения. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.
42. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).
- Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.
43. Реакции элиминирования. α- и β-Элиминирование. Классификация механизмов β-элиминирования: E1, E2, E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов E2 и S_N2, E1 и S_N1. Факторы, влияющие на эту конкуренцию.

- Использование реакций β -элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.
44. Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены – частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.
Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца).
Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.
45. Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: павелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсация с альдегидами (Кнёвенагель). Янтарная кислота, её ангидрид, имид, N-бромсукцинимид.
Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов.
Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его использование в синтезе.
46. Алкены. Гомологический ряд изомеров и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов.
47. Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Метатезис алкенов. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды.
48. Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью KMnO_4 или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харапу (механизм), присоединение H_2S , RSH и тетрагалогенметанов к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные π -орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.
49. Металлоорганические соединения. Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале С-Н-кислотности углеводородов. Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение В. Шленка). Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов,

- кетонов, карбоновых кислот.
- Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.
50. Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Кето-енольная таутомерия эфиров 1,3-кетокислот, амбидентный характер енолят-иона. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетоефиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.
51. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.
52. Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, спиртов, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α,β -непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Хлоранил, его использование для окисления и получение. Хингидрон. Комплексы с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об анион-радикалах. Гидрохинон как ингибитор свободно-радикальных реакций. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применение. Ализарин.
53. Алканы. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза. Гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа С-С и С-Н-связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.
54. Химические свойства алканов: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободно-радикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов (дейтериеводородный обмен и галогенирование и нитрование в суперкислой среде). Галогенпроизводные углеводородов. Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого.

55. Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.
56. Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гид-разосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда.
57. Амины. Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).
58. Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных 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). Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.
59. Алкадиены. Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах. Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.
60. Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его π -орбитали. 1,2- и 1,4-Присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Участие низших свободных (НСМО) и высших заполненных (ВЗМО) орбиталей реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза. Строение аллена, реакции присоединения к алленам.
61. Углеводы. Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы и альдогексозы) и кетозы. Циклические полуацетали альдогексоз – глюкопиранозы и глюкофуранозы. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов.

- Получение гликозидов как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахридов.
62. Окисление альдоз до альдоновых кислот. Лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов йодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани-Фишеру и деградация по Волпо-Руффу. Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды целлюлоза и крахмал.
63. Функциональные производные карбоновых кислот. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.
64. Функциональные производные карбоновых кислот. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров — лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л. Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.
65. Функциональные производные карбоновых кислот. Амиды. Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов — лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А. Гофмана, Т. Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво). Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью, P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование цианид-иона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов.
66. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Stereo- и региоселективность. Правило В.В.Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов.

Литература для подготовки

основная

1. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия: в 4-х томах: учебник. Издание 7-е. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021. Часть 1 – 4
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия. 1994. Т.1, 2.
3. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т.1, 2.
4. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т.1, 2.
5. Органикум: В 2 т. М., 1992. Т. 1, 2.
6. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
7. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н. Начала органической химии. М.: Мир, 1974. Т.1, 2.
8. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
9. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектроскопическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. Н.М. Сергеева и Б.Н. Тарасевича. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012.-557 с. (Методы в химии).

дополнительная

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс: Для высшей школы. Пер с англ. М.: Химия, 2000.
2. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. / Пер. с англ. под ред. профессора, доктора хим. наук М.А. Юровской. – М.: Лаборатория знаний, 2020. - 458 с.: ил.
3. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981.
4. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. М., 1987-1988. Т. 1-4.
5. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
6. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1974.
7. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988
8. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.

Программа вступительных испытаний в аспирантуру составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями и паспортом научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Программу вступительных испытаний по специальной дисциплине научной специальности 1.4.3. Органическая химия составил:

д-р хим. наук, профессор Ф.А. Гималова