

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
 ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
 ИМ. А.Е. АРБУЗОВА

«Утверждаю»

Председатель Ученого  
 совета ИОФХ КазНЦ РАН  
 член-корр. РАН

*Синяшин О.Г.*

«26 06 2005 г.



ПРОГРАММА  
 вступительного экзамена в аспирантуру  
 по специальности 02.00.03 – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРОГРАММА  
вступительного экзамена в аспирантуру  
по специальности ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – 02.00.04

## I. ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия органической химии. Предмет органической химии и связь с другими химическими науками, биологией, медициной. Сырьевые источники органических соединений. Значение соединений углерода в практической деятельности человеческого общества.

Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Структурные представления Купера, Кёкуле, теория химического строения А.М.Бутлерова. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Изомерия, гомология, изология. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия: понятия о конфигурации и конформации. Конформационный анализ. Молекулярные модели. Способы изображения пространственных структур (проекционные формулы Фишера, Ньюмена и т.д.).

Электронные представления в органической химии. Химическая связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Типы химической связи: ионная, ковалентная, семиполярная. Направленность связи. Приближенные математические методы описания электронного строения молекул: метод молекулярных орбиталей (МЭ ЛКАО), метод валентных связей (ВС) и теория резонанса и др. Молекулярные орбитали, способы их описания:  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, банановые связи; локализованные и делокализованные МО. Две группы характеристик электронного строения: энергетические и связанные с распределением электронной плотности. Энергетические характеристики: полная энергия образования молекулы, потенциальная поверхность молекулы; энергия связи, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергия граничных МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом. Гибридизация и гибридные орбитали. Простые и кратные связи. Их описание на основе представлений об  $SP^3$ ,  $SP^2$  и  $SP$ -гибридизации. Взаимное влияние атомов в молекуле. Основные понятия об электронных эффектах. Индуктивный эффект и эффект поля. Сопряжение и сверхсопряжение (гиперконьюгация) и их описание в рамках теории резонанса и метода молекулярных орбиталей.

Реакционная способность органических соединений. Классификация органических реакций: реакции замещения, присоединения, отщепления, циклоприсоединения, окислительно-восстановительные реакции и перегруппировки. Понятие о механизме

реакции: промежуточные частицы, переходное состояние. Кинетический и термодинамический контроль. Типы разрыва химической связи (гомолитический и гетеролитический). Процессы, протекающие с синхронным разрывом и образованием связей. Гомогенный, гетерогенный катализ. Представления о межфазном и металлокомплексном катализе.

## П. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Гомологический ряд алканов, их изомерия и номенклатура. Алкильные радикалы.

Природные источники парафинов. Основные методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галоген- и кислородсодержащих соединений, реакция Вюрца, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот.

Электронное строение алканов на основе представлений о гибридизации. Длины связей и валентные углы. Пространственное строение насыщенных углеводородов: конформации и факторы, определяющие относительную стабильность конформеров.

Физические свойства парафинов и их зависимость от длины и степени разветвленности углеводородной цепи. Химические свойства. Реакции, протекающие с гомолитическим разрывом связи. Механизм цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах (галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление). Свободные радикалы: качественная трактовка их строения на основе представлений о  $SP^2$ -гибридизации; факторы, определяющие стабильность свободных радикалов. Связь между стабильностью и селективностью в реакциях свободнорадикального замещения.

## Ш. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА (АЛКЕНЫ)

Гомологический ряд алкенов, их изомерия, номенклатура. Геометрическая (цис-, транс-) изомерия. Описание электронного строения алкенов в терминах локализованных  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярных орбиталей.

Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов и промышленное получение олефинов путем термических превращений насыщенных углеводородов (крекинг), частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование, дегидратация (правило Зайцева), дегалогенирование, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана).

Относительная стабильность структурных и геометрических изомеров олефинов и их изомеризация. Основные типы механизмов в химических превращениях алкенов. Реакции электрофильного присоединения кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Регио- и стереоселективность электрофильного присоединения. Правило Марковникова и его интерпретация с позиций электронных эффектов заместителей и их влияния на относительную стабильность изомерных карбкатионов. Карбкатионы, их электронное

строительство ( $SP^2$ -гибридизация). Реакции радикального присоединения. Перекисный эффект (Караша-Майо) и обращение ориентации присоединения галогеноводородов как результат изменения механизма реакции. Координация олефинов с переходными металлами, образование  $\pi$ -комплексов.

Гидроборирование и катализическое гидрирование. Окислительные реакции: эпоксидирование, цис-, транс-гидроксилирование, озонолиз, окислительное расщепление. Катионная, свободнорадикальная и координационная полимеризация алkenов, теломеризация.

Реакции алkenов по аллильному положению: галоидирование, окисление. Аллильная  $\pi$ -электронная система, р $\pi$ -сопряжение, качественное описание в терминах теории резонанса характера распределения электронной плотности в аллильных катионе, радикале и анионе.

#### IV. УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВУМЯ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ (АЛКАДИЕНЫ)

Классификация, изомерия и номенклатура.

Электронное строение сопряженных диенов:  $\pi,\pi$ -сопряжение, представления о делокализованных  $\pi$ -молекулярных орбиталях. Важнейшие 1,3-диены (бутадиен, изопрен) и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрохлорирования и дегидратации. Химические свойства: катализическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов и направление присоединения в условиях кинетического и термодинамического контроля (1,2- и 1,4-присоединение). Диеновый синтез. Циклоолигомеризация. Полимеризация диенов и ее техническое значение. Природный и синтетический каучук, стереорегулярные полимеры, вулканизация каучука.

Кумулены: электронное и пространственное строение кумуленов на основе представления об  $SP$ -гибридизации. Химические свойства: восстановление, гидратация, димеризация, изомеризация.

#### V. АЦЕТИЛЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Изомерия и номенклатура. Молекулярно-орбитальное описание тройной связи,  $SP$ -гибридизация.

Методы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролитический методы синтеза ацетилена. Получение гомологов ацетилена алкилированием ацетиленидов.

Химические свойства алкинов: катализическое гидрирование, гидратация (реакция Кучерова), карбоксилирование, присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогенов, галогеноводородов. Электрофильный и нуклеофильный механизмы присоединения. Димеризация, Циклоолигомеризация и полимеризация алкинов. Алкины как диенофилы

(реакция Дильса-Альдера). Окислительные превращения ацетиленов. Кислотные свойства алкинов-1, ацетилениды металлов.

## VI. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Классификация, номенклатура и структурная изомерия. Относительная устойчивость циклов, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений: угловое и торсионное. Геометрическая изомерия. Пространственное строение малых и средних циклов ( $C_3$ - $C_8$ ). Конформации циклогексана (кресло, ванна, твист) и его производных, экваториальные и аксиальные связи. Особенности пространственного и электронного строения циклопропанового кольца.

Синтетические методы построения насыщенных циклов: циклизация дигалогеналканов по реакции Вюрца, реакции 2+1, 2+2, 2+3, 2+4-циклоприсоединения, гидрирование ароматических углеводородов.

Химические свойства цикlobутана, циклогептана, циклогексана. Реакции свободнорадикального замещения. Проявление особенностей строения циклопропана в его химических свойствах. Реакции присоединения. Взаимные переходы циклов.

Полициклические насыщенные углеводороды. Типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спираны, конденсированные и мостиковые системы. Каркасные соединения, адамантан.

Непредельные циклические углеводороды. Напряженная кратная связь. Циклопропен, циклобутен, цикlopентен, циклогексен, цикlopентадиен. Сравнение химических свойств циклических углеводородов с их ациклическими аналогами.

## VII. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Бензол и его гомологи, изомерия, номенклатура. Противоречие между формальной ненасыщенностью бензольного кольца и химическими свойствами бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимии гидрирования. Формулы Кекуле, Дьюара, Ладенбурга. Современные представления об электронном строении бензола. Ароматичность, ее признаки. Правило Хюкеля. Небензоидные ароматические системы; циклопренильный и циклогептатриенильный катионы, цикlopентадиенильный анион, пятичленные гетероциклы.

Реакции ароматического электрофильного замещения: изотопный обмен, сульфирование, нитрование, галоидирование, алкилирование, ацилирование. Механизм реакции:  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как катализаторы электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Правила ориентации. Реакции радикального замещения и присоединения.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования, Вюрца-Виттига. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная  $\pi$ -система. Относительная устойчивость бензального радикала. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования (промышленный синтез стирола).

Дифенил- и трифенилметаны, их синтез реакцией Фриделя-Крафтса, восстановлением триарилкарбинолов и галогенидов. Кислотные свойства углеводородов, шкала СН-кислотности. Причины повышенной стабильности карбанионов, карбкатионов и радикалов, образующихся из полиарилметанов. Красители трифенилметанового ряда.

Дифенил, его электронная и пространственная структура. Реакции электрофильного замещения, ориентирующий эффект в этих реакциях.

Конденсированные ароматические системы. Нафталин, антрацен, фenantрен. Изомерия и номенклатура их производных. Электронное строение и ароматичность. Реакции электрофильного замещения и присоединения. Гидрирование и окисление конденсированных ароматических систем. Антрацен в диеновом синтезе.

### VIII. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Моногалогенпроизводные алифатических углеводородов, их изомерия и номенклатура. Способы образования связи C-Hal: замещение атома водорода и гидроксильной группы, реакции присоединения по кратным связям. Химические свойства: нуклеофильное замещение атомов галогенов, представления о механизмах  $S_N1$ ,  $S_N2$ . Реакции отщепления, правило Зайцева. Влияние различных факторов (природа и концентрация нуклеофила и основания, строение алкилгалогенида, природа растворителей) на реакционную способность галогеналканов и учет этих факторов в планировании синтезов. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и кислотами Льюиса. Восстановление галогеналканов водородом и йодистым водородом. Взаимодействие с металлами: образование металлоорганических соединений, реакция Вюрца.

Галогенпроизводные непредельных углеводородов. Соединения с повышенной подвижностью галогена – аллилгалогениды. Аллильный катион. Соединения с пониженной подвижностью галогена - винилгалогениды. Причины пониженной подвижности. Реакция полимеризации, полимеры на основе галогенпроизводных этилена.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование ароматических углеводородов, разложение солей диазония (реакции Зандмейера, Шимана). Реакции замещения галогена в ароматическом кольце и в боковой цепи. Бензильный катион, причины его повышенной стабильности. Дегидробензол. Взаимодействие арилгалогенидов с металлами: получение металлоорганических

соединений, диарилов. Реакции электрофильного замещения. Влияние галогенов (как заместителей) на ориентацию и скорость взаимодействия.

Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбкатионы.

## IX. СПИРТЫ

Одноатомные насыщенные спирты. Изомерия, классификация, номенклатура. Методы синтеза: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Hal, восстановление карбонильной и карбоксильной групп, синтезы с использованием металлоорганических соединений. Электронное строение O-H связи. Водородная связь в спиртах и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах. Химические свойства: кислотно-основные свойства, получение алкоголятов и их использование в органическом синтезе, замещение гидроксильной группы, дегидратация. Эфирообразование: простые и сложные эфиры. Присоединение спиртов к ацетиленам. Окисление и дегидрирование спиртов.

Многоатомные спирты. Гликоли, способы их получения. Химические свойства: окисление йодной кислотой, взаимодействие с борной кислотой, превращение в  $\alpha$ -окиси, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Глицерин: образование комплексов с ионами металлов, дегидратация.

Непредельные спирты. Представления о свойствах винилового спирта, кето-енольная таутомерия. Виниловые эфиры и их полимеризация. Аллиловый спирт. Методы синтеза, основанные на использовании пропилена. Особенности химического поведения, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинол, причины повышенной подвижности гидроксильной группы.

## X. ФЕНОЛЫ

Строение, изомерия, номенклатура. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз арилгалогенидов, замена аминогруппы на гидроксил через соли diazonия, кумольный способ получения фенола.

Кислотно-основные свойства фенолов. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Реакции электрофильного замещения: галоидирование, нитрование, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка сложных эфиров как способ ацилирования по кольцу (реакция Фирса). Конденсация фенолов с карбонильными соединениями: циклические олигомеры (каликс[n]арены, каликс[4]резорцинары), фенолформальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной активностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, карбонилирование. Гидрирование и

окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы, применение стерически загруженных фенолов в качестве антиоксидантов.

Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол. Химические свойства: электрофильное замещение, реакции окисления.

## XI. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Классификация, номенклатура. Диалкиловые эфиры. Методы синтеза: дегидратация спиртов, реакция Вильямсона, присоединение спиртов к олефинам. Расщепление простой эфирной связи (гидролиз). Взаимодействие эфиров с протонными кислотами и кислотами Льюиса. Эфираты.

$\alpha$ -Окиси. Методы промышленного и лабораторного получения оксиранового кольца. Химические свойства: взаимодействие с галогеноводородами, водой, спиртами, амиаком, маг-нийорганическими соединениями.

## XII. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация и номенклатура. Способы образования карбонильной группы: каталитическое окисление алканов, алкенов и алкилароматических углеводородов, оксосинтез, гидратация алкинов, гидролиз гем-дигалогенпроизводных, окисление и дегидрирование спиртов. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов, взаимодействие с металлоганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот. Получение ароматических оксо-соединений реакцией ацилирования.

Электронное строение карбонильной группы, распределение электронной плотности в ней. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения. Взаимодействие с гетероатомными нуклеофилами: присоединение воды, спиртов, бисульфита натрия, пятихлористого фосфора. Механизм этих реакций, кислотный и основной катализ. Взаимодействие с N-нуклеофилами: образование оксимов, гидразонов, реакций с первичными (образование оснований Шиффа) и вторичными (образование енаминов) аминами. Реакции с C-нуклеофилами: присоединение синильной кислоты, металлоорганических соединений.

Кето-еночная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, алкилирование. Альдольно-кротоновая конденсация, ее механизм в условиях кислотного и основного катализа. Конденсации карбонильных соединений с соединениями, содержащими активную метиленовую группу.

Реакции окисления альдегидов и кетонов (правило Попова). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия, цинком в соляной кислоте.

Восстановление кетонов металлами с образованием металлкетилов и пинаконов. Окислительно-восстановительные реакции: Канницарро, Тищенко. Бензоиное конденсация. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Дикарбонильные соединения. Классификация, номенклатура. Методы синтеза, основанные на реакциях окисления и конденсации (Кляйзен).  $\beta$ -дикарбонильные соединения: кетеноальная таутомерия, алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов.

Непредельные карбонильные соединения, их классификация.  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны. Методы синтеза: окисление олефинов в аллильное положение спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений. Электронное строение: сопряжение  $\pi$ -связей, распределение  $\pi$ -электронной плотности. Химические свойства. Реакции присоединения воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака, HCN, металлоорганических соединений.

### XIII. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводородов спиртов и альдегидов, синтезы с использованием магний- и литийорганических соединений, окиси углерода, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Физические свойства карбоновых кислот и их производных. Водородные связи и образование димерных ассоциатов. Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы. Представление о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа на примере реакций этерификации и омыления. Восстановление и галогенирование кислот (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда.

Производные карбоновых кислот. Соли: реакция декарбо-ксилирования и ее каталитические варианты, анодное окисление карбоксилатанионов (реакция Кольбе), действие галогенов на серебряные соли (реакция Бородина-Хунсдиккера). Практическое использование солей карбоновых кислот. Мыла. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами — использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов. Реакции переэтерификации и сложноэфирной конденсации. Ангидриды карбоновых

кислот: реакции с нуклеофилами (ацилированием). Амиды: кислотно-основные свойства, причины пониженной основности и повышенной кислотности по сравнению с аммиаком и аминами, основные пути превращения в амины (восстановление, реакция Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов и гидроксамовых кислот). Взаимопревращения амидов и нитрилов. Свойства нитрилов: каталитическое гидрирование, восстановление алюмогидридом лития, реакции с магнийорганическими соединениями.

Дикарбоновые кислоты. Номенклатура и классификация. Методы синтеза: окисление циклоалканов, алициклических спиртов и кетонов, ароматических и алкилароматических углеводородов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового и щавелоуксусного эфиров. Получение щавелевой кислоты и формиата натрия. Химические свойства. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Образование производных по одной и обеим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: реакции декарбоксилирования, декарбонилирования, окисления. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их синтетическое использование. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины повышенной легкости его протекания, конденсации с карбонильными соединениями. Свойства малонового эфира и их синтетическое использование: конденсации с карбонильными соединениями, присоединение по кратной связи, активированной электроноакцепторными заместителями, образование и алкилирование натрмалонового эфира, превращение продуктов этих реакций в карбоновые кислоты. Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид и его применение для синтеза антрахинона и его производных, триарилметановых красителей; фталимид и его использование для синтеза аминов (реакция Габриэля) и антраксиловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репелленты, пластификаторы. Терефталевая кислота и ее использование (лавсан).

Непредельные монокарбоновые кислоты. Классификация. Методы получения  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи  $C=C$ . Присоединение воды, аммиака, галогеноводородов, причины ориентации, наблюдавшейся в этих реакциях. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Плексиглас. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, арахидоновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры. Олифа и другие высыхающие масла.

Непредельные дикарбоновые кислоты. Способы получения малеиновой кислоты и ее ангидрида. Стереоизомерия и взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявление стереоизомерии в различиях их химических свойств и в пространственном

строении продуктов их реакций, протекающих по связи С=С.

Ацетилендикарбоновая кислота как диенофил в реакции Дильса-Альдера.

#### XIV. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура и классификация. Способы получения нитро-соединений: нитрование углеводородов (радикальное и электро-фильтральное замещение), обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы и ее акцепторный характер. Химические свойства: восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. С-Н кислотность алифатических нитросоединений и их таутомерия (ациформа).

Продукты неполного восстановления нитросоединений. Нит-розосоединения, фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол. Бензидиновая перегруппировка.

#### XV. АМИНЫ

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения у галоген-, гидрокси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления нитросоединений (реакция Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировок амидов (реакция Гофмана), азидов (перегруппировка Курциуса), гидразидов карбоновых кислот и гидроксамовых кислот (реакция Лоссена). Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей. Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеродных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксиалкилирование, ацилирование и его значение в химии аминов, взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических и ароматических аминов. Четвертичные аммониевые соли: получение из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение, практическое использование; катализаторы межфазного катализа, реакции разложения с образованием альфинов (реакция Гофмана).

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

## •XVI. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса). Электронное строение, катион диазония как электрофильный реагент. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота и их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (реакции Зандмейера, Несмеянова). Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие, зависимость условий проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго красный как представители красителей, используемых в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений. Использование этих реакций для синтеза производных гидразина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений. Диазосоединения жирного ряда: диазометан, диазэуксусный эфир. Синтезы на их основе.

## XVII. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Номенклатура и классификация. Алифатические гидроксикислоты. Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и карбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов и гидроксинитрилов. Синтез  $\beta$ -гидроксикислот по реакции Реформатского. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот. Гликоловая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Химические свойства. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения; карбоксильной и гидроксигруппы. Ароматические гидроксикислоты: получение карбоксилированием фенолятов и нафтолятов по Кольбе-Шмидту. Получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания Салициловая кислота, аспирин, салол,

## XVIII. АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ

Номенклатура и классификация.  $\beta$ -альдегидо- и  $\beta$ -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его С-Н-кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность и использование в синтезе кетонов и карбоновых кислот.

## XIX. УГЛЕВОДЫ

Классификация, строение, номенклатура. Методы синтеза оксиоксоединений различных типов. Гликоловый и глицериновый альдегиды; диоксиацетон. Оптическая изомерия глицеринового альдегида. Общие и особые свойства оксиоксоединений. Оксикрольная таутомерия. Полуацетали фуранозного и пиранозного типа. Тетрозы. Пентозы. Гексозы.

Моносахариды. Генетический ряд Сахаров, альдозы и кетозы, пентозы и гексозы, взаимные переходы между ними. Переходы моноз от высших к низшим и обратно. Общие и специфические свойства альдоз и кетоз, пентоз и гексоз. Открытые формы Фишера и циклические Колли-Толленса, их графическое изображение по Фишеру, Хеуорсу, Ривсу. Оксикрольная таутомерия сахаров и явление мутаротации: фуранозы и пиранозы. Гликозидный гидроксил и гликозидная связь; аномеры и аномерный эффект. Агликоны. Эпимеры и эпимеризация. Установление строения и конфигурации моноз. Отдельные представители моноз - дезоксирибоза, рибоза, арабиноза, ксилоза, глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза. Виды брожения сахаров.

Дисахариды. Классификация: невосстанавливющие (трегалоза, сахароза) и восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза, лактоза) биозы. Доказательство их строения, типы связей моносахаридных остатков. Инверсия сахарозы. Общие и специфические свойства биоз.

Полисахариды: целлюлоза, крахмал, гликоген, их строение и свойства. Пути рационального использования полисахаридов. Целлюлозная промышленность и химия клетчатки. Искусственное волокно.

## XX. АМИНОКИСЛОТЫ.

Номенклатура и классификация. Структурные типы природных  $\alpha$ -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды. Синтезы из альдегидов и кетонов через шандрины, из малонового, ацетоуксусного и нитроуксусного эфиров, галоген- и кетокарбоновых кислот. Методы синтеза  $\beta$ -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и декарбоновых кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от pH среды. Изоэлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины. Взаимодействие с азотистой кислотой. Превращения, протекающие при нагревании аминокислот, и зависимость их результатов от взаимного расположения двух функциональных групп. Представление о пептидном синтезе. Капролактам и его техническое значение. Антракарбоновая и  $\pi$ -аминобензойная кислоты: методы получения, свойства и пути использования.

## XXI. БЕЛКИ

Состав белков, их физические и химические особенности, типичные реакции.

Пептиды. Геометрия пептидной связи. Гидролиз белков. Принципы установления концевых групп и последовательности аминокислотных фрагментов; ступенчатый гидролиз. Принципы структурного направленного синтеза полипептидной цепи; защита аминогруппы, активирование карбоксила, удаление защитных групп. Структура белка: первичная и вторичная.

## XXII. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол). Общие методы синтеза и взаимопревращения (Юрьев). Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия гетероцикла с электрофилами. Сравнительная характеристика химических свойств фурана, тиофена, пиррола и бензола. Реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пирролиевая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Аналогия в свойствах пиррола и фенола. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина. Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и азогтиразонов (реакция Фишера). Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных. Представления о природных соединениях индольного ряда, индиго. Понятие о индигоидных красителях и кубовом крашении.

Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование N-окиси. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям. Гидрирование пиридинового ядра. Влияние гетероатома на реакционную способность пиридинового цикла в целом, и его отдельных положений. Аналогия в химических свойствах пиридина и тиобензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Таутомерия гидроксикиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового цикла.

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединениями (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Окисление хинолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хинолина. Изохинолин. Представление о природных соединениях, встречающихся в лекарственных средствах и красителях - производных пиридина.

Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиримидин. Способы построения пиримидинового ядра, основанные на взаимодействии мочевины и ее производных с малоновым эфиrom, эфирами с  $\alpha$ -альдегидо- и  $\beta$ -кетокислот. Сходство и

различие химических свойств пиридина и пиримидина.

### **ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Несмеянов В.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. 1,2. - М.: Химия, 1974.
2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. - М.: Мир, 1978.
3. Гауптман З., Грефе В., Ремане Х. Органическая химия. -М.: Химия, 1979.
4. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1990.
5. Шабаров Ю.С. Органической химии. Кн. 1,2. - М.: Химия, 1996.
6. Файзуллин Э.М. Упражнения и задачи по органической химии (Ред. Антипин И.С.) - Казань: КГУ, 1998.
7. Вопросы программированного контроля. - Казань: КГУ, 1960-1990.

### **ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: Химия, 1988.
2. Г. Беккер Введение в электронную теорию органических реакций. М.- Мир. 1977.
3. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1,2. - М.: Химия, 1981.
4. Кан Р., Дермер 0. Введение в химическую номенклатуру. - М.: Химия, 1983.
5. Дж. Марч Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. (в 4-хтомах), М.- Мир. 1987.
6. П.Сайкс Механизмы реакций в органической химии. М.- Химия. 1991.
7. А.С.Днепровский, Т.И.Темникова Теоретические основы органической химии. Л.-Химия. 1991.
8. Органикум. Общий практикум по органической химии. Т. 1,2. - М.: Мир, 1979.
9. Голодников Г.В. Сборник задач и упражнений по органической химии. - Л.: ЛГУ, 1971.
10. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. - М.: Высшая школа, 1973.