

Программа вступительного экзамена

при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

по дисциплине:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Пояснительная записка

Программа вступительного экзамена при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по органической химии разработана в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего образования уровней *специалист, магистр*.

Цель испытаний – определить способность поступающих использовать теоретические основы разделов органической химии при решении профессиональных задач.

Вступительный экзамен по специальной дисциплине проводится в устной форме по вопросам программы. Поступающим предлагаются два основных вопроса из программы, на подготовку ответов отводится один час, тезисы ответа записываются поступающими на бланках ответа. Помимо основных вопросов члены комиссии могут задать поступающим дополнительные вопросы, не требующие длительной подготовки.

2. Программа вступительных испытаний

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, Кекуле, 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 (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС) и теория резонанса и др. Молекулярные орбитали, способы их описания: σ - и π -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 (гиперконъюгация) 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.

II. 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, декарбокислирование 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.

III. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА (АЛКЕНЫ)

Гомологический ряд алкенов, их изомерия, номенклатура. Геометрическая (цис/транс) изомерия. Описание электронного строения алкенов в терминах локализованных σ - и π -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 карбокатионов. Карбокатионы, их электронное строение (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 π -комплексов.

Гидроборирование и каталитическое гидрирование. Окислительные реакции: эпоксилирование, цис-, транс-гидроксилирование, озонлиз, окислительное расщепление. Катионная, свободнорадикальная и координационная полимеризация алкенов, теломеризация.

Реакции алкенов по аллильному положению: галоидирование, окисление. Аллильная электронная система, $p\pi$ -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: π, π -сопряжение, представления о делокализованных π -молекулярных орбиталях. Важнейшие 1,3-диены (бутадиен, изопрен) и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрохлорирования и дегидратации. Химические свойства: каталитическое 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. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ 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: каталитическое 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, ванная, 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 циклобутана, 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, циклопентен, циклогексен, циклопентадиен. 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 бензо-

ла: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимии гидрирования. Формулы Кекуле, Дьюара, Ладенбурга. Современные представления об электронном строении бензола. Ароматичность, ее признаки. Правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы; циклопропенильный и циклогептатриенильный катионы, циклопентадиенильный анион, пятичленные гетероциклы.

Реакции ароматического электрофильного замещения: изотопный обмен, сульфирование, нитрование, галоидирование, алкилирование, ацилирование. Механизм реакции: σ - и π -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.

Алкил бензола. Способы получения с использованием реакций алкилирования, Вюрца-Виттига. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная π -система. Относительная устойчивость бензильного 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.

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

Конденсированные ароматические системы. Нафталин, антрацен, фенантрен. 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, диариллов. Реакции электрофильного замещения. Влияние галогенов (как заместителей) на ориентацию и скорость взаимодействия.

Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбокатионы.

IX. СПИРТЫ

Одноатомные насыщенные спирты. Изомерия, классификация, номенклатура. Методы синтеза: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Hal, восстановление карбонильной и карбоксильной групп, синтеза с использованием металлоорганических соединений. Электронное строение O-H связи. Водородная связь в спиртах и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах. Химические свойства: кислотнo-основные свойства, получение алколюлятов и их использование в органическом синтезе, замещение гидроксильной группы, дегидратация. Эфиробразование: 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 α -окиси, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Глицерин: образование комплексов с ионами металлов, дегидратация.

Непредельные спирты. Представления о свойствах винилового спирта, кетонольная 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 диазония, 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 замеще-

ния: 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]резорцинарены), 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.

α -Окиси. Методы промышленного и лабораторного получения оксиранового кольца. Химические свойства: взаимодействие с галогеноводородами, водой, спиртами, аммиаком, магниорганическими 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 металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот. Получение ароматических оксосоединений 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, реакции с первичными (образование оснований Шиффа) и вторичными (образование енаминов) аминами. Реакции с C-нуклеофилами: присоединение синильной кислоты, металлоорганических соединений.

Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, алкилирование. Альдольно-кетоновая 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. Окислительно-восстановительные реакции: Канницарро, Тищенко, бензоиновая конденсация.. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Дикарбонильные соединения. Классификация, номенклатура. Методы синтеза, основанные на реакциях окисления и конденсации (Кляйзен). β -Дикарбонильные соединения: кето-енольная таутомерия, алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов.

Непредельные карбонильные соединения, их классификация. α,α -непредельные альдегиды и кетоны. Методы синтеза: окисление олефинов в аллильное положение спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений. Электронное строение: сопряжение π -связей, распределение π -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 углеводов, спиртов и альдегидов, синтеза с использованием магний- и литийорганических соединений, окиси углерода, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Физические свойства карбоновых кислот и 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 декарбоксилирования и ее каталитические варианты, анодное окисление карбоксилат-анионов (реакция Кольбе), действие галогенов, на серебряные соли (реакция Бородина-Хунсдиккера). Практическое использование солей карбоновых кислот. Мыла. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и 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 (ацилиро-

вание). Амиды: кислотнo-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 магниейорганическими 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 ацетоуксусного 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 натриймалонового 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 антрахиноновой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репелленты, пластификаторы. Терфталевая кислота и ее использование (лавсан).

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

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

XIV. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Номенклатура и классификация. Способы получения нитро-соединений: нитрование углеводов (радикальное и электрофильное 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. Нитрозосоединения, фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол. Бензидиновая перегруппировка.

XV. АМИНЫ

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения у галоген-, гидрокси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводов, 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 С-олефинов (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 диазотирование 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 азосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота и их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (реакции Зандмейера, Несмеянова). Реакции солей диазония, про-

текающие 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 седей диазония и азосоединений. Использование этих реакций для синтеза производных гидразина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений. Диазосоединения жирного ряда: диазометан, диазоуксусный эфир. Синтезы на их основе.

XVII. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Номенклатура и классификация. Алифатические гидроксикислоты. Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксильдегидов и гидроксинитрилов. Синтез β -гидроксикислот по реакции Реформатского. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот. Гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Химические свойства. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения; карбоксильной и гидроксигруппы. 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, β -альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его C-H-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 оксиксосоединений различных типов. Гликолевый и глицериновый альдегиды; диоксиацетон. Оптическая изомерия глицеринового альдегида. Общие и особые свойства оксиксосоединений. Оксоциклольная 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. Оксоциклольная 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, ри-

боза, арабиноза, ксилоза, глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза. Виды брожения сахаров.

Дисахариды. Классификация: невосстанавливающие (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 α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды. Синтезы из альдегидов и кетонов через циангидрины из малонового, ацетоуксусного и нитроуксусного эфиров, галоген- и кетокислот. Методы синтеза β -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и дикарбоновых кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от pH среды. Изoeлектрическая 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. Капролактамы и его техническое значение. Антралиловая и *p*-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, пирролиновая 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, ос-

нованные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных. Представления о природных соединениях индольного типа, 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 кольца в целом, и его отдельных положений. Аналогия в химических свойствах пиридина и нитробензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Таутомерия гидроксипиридинов. 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, 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 эфиром, эфирами с α -альдегидо- и β -кетокислот. Сходство и различие химических свойств пиридина и пиримидина.

3. Критерии оценки знаний

Отлично	Демонстрирует глубокие, специализированные знания по материалам дисциплины
Хорошо	Знает материал дисциплины, но допускает некоторые ошибки
Удовлетворительно	Демонстрирует фрагментарное, не систематическое знание материала дисциплины
Неудовлетворительно	Не имеет знаний по материалам дисциплины

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания

- при поступлении в рамках контрольных цифр – *хорошо*
- при поступлении по договорам об оказании платных образовательных услуг – *удовлетворительно*

4. Рекомендуемая литература

1. Бакстон Ш.Р. и др. Введение в стереохимию органических соединений: от метана до макромолекул. - М.: Мир, 2009. - 311 с.
2. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 658 с.
3. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия: учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 2009. – 544 с.
4. Джоуль Д., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
5. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. - М.: Мир, 1979. – 246 с.
6. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии / пер. с англ. Бредихин А.А и др. - М.: БИНОМ, 2007. - 703 с.
7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. - М.: Мир, 1973. – 1055 с.
8. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.:Химия, 1980. - 387 с.
9. Марч Дж. Органическая химия, в 4-х т. - М.: Мир, 1987.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. - М.: Химия, 1986 - 246 с.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (Электронные оболочки). - М.: Высшая школа, 1997. - 407 с.
12. Пентин Ю.А., Вилков Н.В. Физические методы исследования в химии – М.: Мир, 2009. – 638 с.
13. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. - М.: Химия, 1985. - 280 с.
14. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: Химия, 1988. – 463 с.
15. Реутов О.А. Органическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": В 4-х частях. - М.: БИНОМ, 2004. - 4 т.
16. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. В 2-х томах. - М.: Мир, 1978
17. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. - М.: Химия, 1977. - 319 с.
18. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. - М.: Мир, 1981.
19. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т., 2008
20. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.