

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
(НИОХ СО РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор НИОХ СО РАН
д.ф.-м.н. проф.  Е.Г. Багрянская
«21» марта 2021 г.

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности 02.00.03-Органическая химия

Новосибирск, 20 21

Углеводороды

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Основные способы получения: гидрирование непредельных углеводородов, синтеза из галогеналканов (восстановление, взаимодействие с металлами и металлоорганическими соединениями), восстановление кислородсодержащих соединений, превращения солей карбоновых кислот. Промышленный синтез алканов. Алкилирование алкенов алканами. Пространственное строение алканов: вращательная изомерия, конформации и их относительная энергия. Химические свойства алканов как основа методов переработки углеводородного сырья. Гомолитический разрыв связей: свободные алкильные радикалы, их электронное строение и относительная стабильность, влияние на относительную легкость разрыва связей в алканах; цепные свободнорадикальные реакции алканов (галогенирование, окисление, нитрование, сульфохлорирование и сульфоокисление, термические превращения). Гетеролитический разрыв связей: проявление алканами основности при взаимодействии с суперкислотами, карбокатионы, их электронное строение, представление о p, σ -сопряжении, основные типы превращения карбокатионов, суперкислотная химия алканов. Каталитические процессы переработки и основные пути использования насыщенных углеводородов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура. Образование циклов в ходе термических и каталитических превращений алканов, диеновый синтез, гидрирование циклоалкенов и аренов, взаимодействие алкенов с diazometаном. Представления о методах построения насыщенных циклов с использованием бифункциональных производных алканов (дигалогеналканы, дикарбоновые кислоты). Относительная устойчивость циклов и ее проявления в превращениях циклоалканов, специфика химических свойств циклопропана. Стереохимический анализ причин различной устойчивости циклов. Конформации циклогексана и его производных. Геометрическая изомерия. Представления о полициклических насыщенных углеводородах и полиэдрах, адамантан, алмаз.

Ненасыщенные углеводороды

Алкены. Гомологические ряды, изомерия, номенклатура. Способы образования двойной связи: фрагментация и дегидрирование алканов в их термических и каталитических превращениях, частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований, ксантогенатов, ацетатов, превращение карбонильной группы в двойную углерод-углеродную связь. Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения: общие представления о механизме, ориентация (правило Марковникова и его механистическая трактовка), присоединение протонодонорных соединений, галогенов, карбонильных соединений. Реакции радикального присоединения: общие представления о механизме, присоединение бромистого водорода в присутствии перекисей, галогенов, полигалогенметанов, соединений с лабильными связями. Окислительные превращения алкенов: эпоксицирование, гидроксигирование, окислительное расщепление по двойной связи, присоединение озона и различные варианты расщепления озонидов. Координация алкенов с переходными металлами, качественные представления в терминах МО, роль в каталитических превращениях алкенов (гидрирование, изомеризация, оксосинтез, окисление, метатезис). Полимеризация алкенов, ее разновидности как проявление различных типов превращений алкенов, телемеризация. Алкены и их производные как сырье в производстве полимерных материалов. Реакции алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: особые свойства аллильной C-H связи, аллильное галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз.

Диены. Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения, основанные на реакциях дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Электронное строение сопряженных диенов: качественное описание электронного строения 1,3-бутадиена на основе представлений о π, π -сопряжении и делокализованных π -МО, основы методологии качественного описания электронного строения сопряженных систем в терминах резонанса предельных структур и критерии оценки их относительного вклада. Химические

свойства сопряженных диенов: гидрирование и его энергетика, восстановление щелочными металлами в присутствии источников протонов; присоединение галогеноводородов и галогенов, ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля; реакции циклоприсоединения, представления о разрешенных и запрещенных по симметрии МО реакциях, диеновый синтез; циклоолигомеризация, разновидности линейной полимеризации и сополимеризации диенов, их техническое значение, природный и синтетический каучук.

Кумулены: получение, электронное и пространственное строение, их МО-трактовка на основе представлений об sp -гибридизации АО углерода, химические свойства.

Алкины. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена. Химические свойства алкинов: общие представления о реакционной способности в сравнении с алкенами, роль координационного катализа, гидрирование и восстановление металлами в жидком аммиаке, гидратация (реакция Кучерова), реакция Принса, присоединение протонодонорных соединений, превращение ацетилена в винилацетилен, оксосинтез, синтетическое и техническое значение этих реакций; нуклеофильное присоединение к тройной связи и значение реакций этого типа для синтеза винильных производных; циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы; окислительные превращения алкинов; кислотные свойства алкинов-1, ацетилениды и их использование для синтеза высших алкинов и других соединений, содержащих тройную связь; алкильная $C-H$ кислотность и обусловленные ею взаимопревращения алкинов, диенов и алленов.

Ароматические углеводороды

Источники ароматических углеводородов. Бензол. Представления о синтетических методах формирования бензольного кольца. Представления о небензоидных ароматических соединениях. Химические свойства бензола. Реакции электрофильного замещения: общие представления о механизме и его экспериментальном обосновании, изотопный обмен, нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, окси- и аралкилирование, хлорметилирование, ацилирование; влияние заместителей на скорость и ориентацию, обратимость и различные типы контроля состава продуктов. Значение реакций электрофильного замещения для функционализации и промышленной переработки ароматических углеводородов. Реакции радикального замещения и присоединения.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования, хлорметилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Общая картина реакционной способности как сочетания химических свойств аренов и алканов. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов с образованием стабильных арениевых ионов. Изомеризация, дезалкилирование и диспропорционирование алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования и их техническое значение для получения производных бензола с ненасыщенными углеводородными заместителями

Стирол: сопряжение и взаимное влияние бензольного кольца и двойной связи, реакции присоединения к двойной связи, механизм и факторы, определяющие ориентацию, полимеризация и сополимеризация стирола. Полистирол его техническое значение и химическая модификация. Фенилацетилен.

Многоядерные ароматические углеводороды. Соединения с разделенными бензольными кольцами: дифенил- и полифенилметаны, влияние накопления фенильных радикалов на свойства метановой $C-H$ связи, полифенилметильные радикалы, катионы и анионы, представления о влиянии заместителей на их относительную стабильность; дифенилэтаны, стильбены, толан, их взаимопревращения.

Ди- и полиарилы. Дифенил, способы его получения, строение. Представления о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец, связь последней со спектральными свойствами и пространственной изомерией производных

дифенила. Дифенил как ароматическая система, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей.

Ароматические углеводороды с конденсированными (аннелированными) бензольными кольцами. Основные структурные типы. Представления о синтетических подходах к аннелированию ароматических циклов. Нафталин: представление о влиянии аннелирования на ароматичность; общие представления о реакционной способности в сравнении с бензолом, каталитическое гидрирование и восстановление металлами в присутствии источников протона, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции; электрофильное замещение, ориентация в условиях кинетического и термодинамического контроля, влияние заместителей, значение этих реакций для синтеза и промышленного производства функциональных производных нафталина. Антрацен и фенантрен: представления о методах синтеза из бензола и нафталина; ароматичность, общая характеристика реакционной способности в сравнении с бензолом и нафталином, относительная реакционная способность отдельных положений; реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Полиядерные конденсированные ароматические системы, графит.

Производные углеводородов с простыми функциональными группами

Галогенпроизводные.

Моногалогеналканы. Способы образования связи C–галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, присоединение галогеноводорода к двойной связи, замещение гидроксильной группы, синтез из солей карбоновых кислот. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атома галогена и дегидрогалогенирование, представления о механизмах S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, экспериментальных подходах к их установлению и факторах, определяющих их конкуренцию, учет этих закономерностей в планировании синтеза на основе моногалогеналканов. Способы активации галогенпроизводных в реакциях, протекающих с гетеролитическим разрывом связи углерод-галоген, комплексы моногалогеналканов с кислотами Льюиса. Восстановительные превращения моногалогеналканов: каталитическое гидрирование, взаимодействие с металлами.

Полигалогенпроизводные алканов. Способы получения полигалогенметанов: галогенирование метана, селективное восстановительное дегалогенирование полигалогенметанов, галоформная реакция. Общие методы синтеза геминальных полигалогенпроизводных. Синтез вицинальных ди- и полигалогенэтанов с использованием реакций галогенирования этана, чередования реакций присоединения галогена к этилену и дегидрогалогенирования. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств, функционализация аренов путем введения и модификации хлорметильной группы. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные радикалы, карбокатионы и карбанионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: синтез из толуола и последующий гидролиз как пример общего подхода к функционализации алкиларенов путем трансформации алкильной группы.

Винилгалогениды. Хлористый винил и хлоропрен, способы их получения, и техническое значение. Полихлорированные и полифторированные этилены и полимеры на их основе.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование углеводородов, превращения солей диазония. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду: представления о механизме, катализ, влияние заместителей. Взаимодействие с металлами: получение металлоорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Эффекты атомов галогенов как заместителей в реакциях электрофильного замещения, значение и пути использования этих реакций в синтезе соединений ароматического ряда. Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами, основные пути использования.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих достаточно высокой C–H кислотностью. Природа связи углерод-

металл и ее проявления в химических свойствах. Взаимодействие с кислотами и электрофилами: галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводов, карбонильными соединениями и окисями алкенов, производными карбоновых кислот и углекислотой. Использование в синтезе элементоорганических соединений.

Гидроксилсодержащие производные углеводов и простые эфиры.

Одноатомные спирты. Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Hlg, сольватомеркурирование, превращения алкилборанов, восстановление карбонильных соединений и озонидов алкенов, карбоновых кислот и сложных эфиров, синтезы с использованием металлоорганических соединений (окисление, реакции с карбонильными соединениями, окисями алкенов, сложными эфирами). Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, спиртов $C_7 \div C_{20}$ и циклогексанола. Водородная связь и ее проявления в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства и их роль в химических превращениях спиртов, образование алкоголятов и их использование в синтезе, замещение гидроксильной группы при действии неорганических кислот и их галогенангидридов, дегидратация; рассмотрение механизма реакций, включающих разрыв связи C-O, на основе общих представлений о механизме реакций нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду, способы активирующей модификации гидроксильной группы, свойства и использование в синтезе эфиров минеральных кислот; нуклеофильные свойства спиртов: присоединение к алкенам и алкинам, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными; окисление спиртов. Основные пути применения.

Аллиловые спирты и арилкарбинолы: методы синтеза и особенности химических свойств, связанные с аллильным и бензильным положением гидроксильной группы. Полиарилкарбинолы. Пропаргиловый спирт.

Представления о свойствах винилового спирта и о кето-енольной таутомерии. Эфиры винилового спирта: способы получения из ацетилена и этилена, гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация и ее техническое значение.

Многоатомные спирты. 1,2-Гликоли: общие способы получения и химические свойства, пинаколиновая перегруппировка; этиленгликоль, полиэтиленгликоли и их эфиры, свойства и основные пути использования; глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена, образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Представление о гликолях с удаленным расположением гидроксильных групп, 1,3-гликоли и -полигликоли, пентаэритрит, 1,4-бутандиол и их техническое значение.

Диалкиловые эфиры. Способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголятами (реакция Вильямсона), межмолекулярной дегидратации спиртов. Химические свойства: взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Алкиловые эфиры этиленгликоля. Основные представители циклических простых эфиров: окиси алкенов (получение, изомеризация, взаимодействие с галогеноводородами, водой при кислотном и щелочном катализе, спиртами и алкоголятами, аммиаком и аминами, гидридами металлов и металлоорганическими соединениями), тетрагидрофуран, диоксан.

Оксиарены.

Фенол и его гомологи, нафтолы. Способы получения оксиаренов, основанные на введении оксигруппы путем щелочного плавления сульфокислот, гидролиза галогенпроизводных, замены аминогруппы на гидроксильную группу через соли диазония, окисления изопропильной группы до гидроперекиси и ее фрагментации. Химические свойства. Кислотность оксиаренов, влияние на нее ароматического остова и заместителей в нем, образование фенолятов, таутомерия оксиаренов и связь положения таутомерного равновесия с ароматичностью остова.

Нуклеофильность оксиаренов, ее двойственная природа и влияние на нее трансформации фенолов в феноляты, конкуренция p - и π -нуклеофильности в свойствах оксиаренов. p -Нуклеофильность оксиаренов: образование простых и сложных эфиров, значение этих модификаций в химии оксиаренов. Перегруппировки эфиров оксиаренов как проявление конкуренции различных типов нуклеофильности оксиаренов. π -Нуклеофильность оксиаренов и реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и конденсации с карбонильными соединениями (фенольно-формальдегидные смолы, дифенилолпропан и их техническое значение), ацилирование; влияние оксигруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях. Реакции электрофильного замещения, характерные для оксиаренов как ароматических соединений с повышенной π -нуклеофильностью: карбоксилирование, азосочетание, введение формильной группы (реакции Гаттермана и Реймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенола. Стабильные феноксильные радикалы, представления и фенольных стабилизаторах полимерных материалов.

Полиоксиарены. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства (хингидрон), образование моно- и диэфиров; специфические свойства пирокатехина, обусловленные соседством гидроксильных групп (образование циклических эфиров, комплексы с металлами). Резорцин и флороглюцин: получение, реакции с электрофилами, гидрирование, образование эфиров; проявления в химических свойствах резорцина, флороглюцина и их фенолятов двойственной нуклеофильности и повышенной склонности к таутомерным превращениям. Пирогаллол. Представления о природных соединениях - производных пирокатехина и пирогаллола.

Амины.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях аммиака и аминов как нуклеофильных реагентов с галоген-, окси- и аминопроизводными алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления и перегруппировках азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, восстановлении нитросоединений. Электронное и пространственное строение аминогруппы, зависимость от природы заместителей, связанных с атомом азота.

Алифатические амины. Основность и кислотность аминов, влияние природы углеводородных радикалов на эти свойства. Реакции аминов как нуклеофилов: алкилирование, ацилирование (его влияние на свойства аминов как оснований и кислот, значение и использование в химии аминов), взаимодействие с азотистой кислотой, окисление. Основные представители алифатических аминов и их техническое значение. Соли четвертичных аммониевых оснований: получение, электронное и пространственное строение, практическое использование. Четвертичные аммониевые основания: получение, общая характеристика свойств, превращения при нагревании.

Ароматические амины. Двойственная природа основности и нуклеофильности, соотношение p - и π -нуклеофильности в реакциях с электрофилами: алкилирование, сульфирование (сульфаминовая и сульфаниловая кислоты, представление о сульфамидных препаратах), ацилирование и его значение в химии ароматических аминов, нитрование, галогенирование, нитрозирование, диазотирование и азосочетание. Окисление ароматических аминов. Фенилгидроксиламин и *пара*-аминофенол. Важнейшие представители ароматических моно- и полиаминов, полиариламины, их техническое значение. Специфические свойства *орто*-фенилендиамина и *орто*-аминофенола, синтез гетероциклических соединений на их основе.

Соли диазония и азосоединения. Электронное строение солей диазония, катион диазония как электрофил. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных аренов и для удаления аминогруппы из ароматического ядра; соли диазония как реагенты арилирования ненасыщенных и ароматических соединений. Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота: азосочетание и особенности проведения этой реакции в

зависимости от природы диазо- и азосоставляющей, электронное строение и применение азосоединений, восстановление солей диазония и азосоединений, использование этих реакций для получения ароматических аминов и производных гидразина.

Алифатические diaзосоединения – diaзолканы, diaзокетоны, diaзоэфтры, получение и использование в органическом синтезе.

Представление об органических производных гидроксилamina, гидразина. Синтез и свойства алифатических нитрозосоединений. Нитроксильные радикалы.

Производные углеводов со сложными функциональными группами

Карбонильные соединения.

Способы образования карбонильной группы: окисление насыщенных углеводов, озонлиз и каталитическое окисление алкенов, оксосинтез, гидратация алкинов, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление β -гликолей. Методы превращения альдегидов в кетоны, синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов и нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты.

Химические свойства алифатических карбонильных соединений. Общая характеристика реакционной способности, основанная на электронном строении карбонильной группы и ее влиянии на связанную с ней алкильную группу. Общая схема взаимодействия с нуклеофилами, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами, галогеноводородами и пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия, взаимодействие с тиолами и его использование для превращения альдегидов в углеводороды, кетоны и карбоновые кислоты; взаимодействие с азотцентрированными нуклеофилами: реакции с гидроксилaminом, гидразином и его производными, первичными и вторичными аминами (азометины, енамины), аммиаком (уротропин). Реакции с углеродцентрированными нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение металлорганических соединений, взаимодействие с алкилиденфосфоранами (реакция Виттига) и другими илидами, с алкенами и аренами. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: альдольно-кетоновая конденсация, ее механизм при кислотном и основном катализе, взаимодействие с C-H активными соединениями других типов (реакция Кнэвенагеля), взаимодействие енолов и енолатов как активированных производных алкенов с электрофилами (галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование и азосочетание, алкилирование, ацилирование). Окислительно-восстановительные превращения карбонильных соединений: восстановление до спиртов (каталитическое, действием комплексных гидридов металлов, спиртами), β -гликолей (металлами), углеводов (амальгамированным цинком и соляной кислотой, активным титаном); окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродной связи. Свойства неенолизирующихся альдегидов: окислительно-восстановительное диспропорционирование при взаимодействии со щелочами (реакция Канниццаро) и алкоголями алюминия (реакция Тищенко), полимеризация.

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азометиновой групп. Восстановление оксимов, гидразонов, иминов. Восстановление продуктов взаимодействия с аммиаком и аминами в момент их образования: каталитическое, производными муравьиной кислоты (реакция Лейкарта и ее модификации). Оксимы: геометрическая изомерия и взаимопревращения изомеров при кислотном и щелочном катализе, превращения, катализируемые кислотами (перегруппировка и фрагментация Бекмана, перегруппировка оксима циклогексанона и ее промышленное значение). Катализируемое основаниями разложение гидразонов как основа способа превращения карбонильных соединений в углеводороды. Роль енаминов в органическом синтезе.

Дикарбонильные соединения.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитрозирования и конденсации. α -Дикарбонильные соединения: глиоксаль, метилглиоксаль, образование устойчивых гидратов, катализируемое основаниями превращение в оксикислоты; диметилглиоксим и комплексы металлов на его основе; бензил, циклогексан-1,2-дион, бензиловая перегруппировка. β -Дикарбонильные соединения: формилацетон, циклическая кротоновая конденсация; β -дикетоны, особенности кето-енольной таутомерии, алкилирование и катализируемое основаниями расщепление, конденсации с карбонильными соединениями, образование комплексов с катионами металлов. γ -Дикарбонильные соединения: использование в синтезе гетероциклических соединений.

Непредельные и ароматические карбонильные соединения.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза: окисление алкенов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений, синтез акролеина дегидратацией глицерина. Общая характеристика реакционной способности в сравнении с насыщенными карбонильными соединениями, факторы, определяющие соотношение продуктов присоединения нуклеофилов к карбонильной группе и углерод-углеродной двойной связи. Каталитическое гидрирование, восстановление источниками гидрид-иона и способы селективного проведения этих реакций, восстановление металлами. Селективное окисление по альдегидной группе. Реакции присоединения воды и спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, металлоорганических соединений, производных гидроксилamina и гидразина. Конденсация с C-H-активными соединениями.

Кетены: методы синтеза, присоединение нуклеофильных реагентов как вариант реакции ацилирования, димеризация.

Хиноны: общие методы синтеза, влияние строения на сродство к электрону, реакции восстановления и присоединения; 9,10-антрахинон. Использование хинонов в качестве окислителей. Хингидрон, семихиноны. Бензохиноидная таутомерия.

Карбонильные соединения ароматического ряда. Методы синтеза: получение окислением алкиларенов, ацилированием ароматических углеводородов, взаимодействием хлорметильных производных с уротропином (реакция Соммле), гидролизом дихлорметильных производных. Взаимное влияние карбонильной группы и ароматического ядра, его проявление в электронном строении и реакционной способности карбонильной группы; особенности взаимодействия с нуклеофилами, реакции с аммиаком (гидробензамид) и аминами (основания Шиффа), реакция Канниццаро и бензоиновая конденсация; электрофильное замещение в ароматических карбонильных соединениях, свободнорадикальное хлорирование ароматических альдегидов.

Карбоновые кислоты и их производные.

Алифатические монокарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводородов, спиртов и карбонильных соединений, гидролиз тригалогенметильных производных, синтезы с использованием Mg- и Li-органических соединений, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов, амидов и сложных эфиров; природные источники карбоновых кислот, промышленные методы синтеза, основанные на использовании окиси углерода. Общая характеристика реакционной способности. Физические свойства карбоновых кислот, проявления склонности к ассоциации за счет образования водородных связей. Химические свойства. Кислотность, ее связь со строением анионов карбоновых кислот и зависимость от характера и положения заместителей. Образование производных карбоновых кислот: солей, галогенангидридов и ангидридов, сложных эфиров, нитрилов и амидов. Представления о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа. Восстановление и галогенирование карбоновых кислот.

Производные карбоновых кислот. Соли: представления о свойствах и их зависимости от природы металла; превращения, сопровождающиеся удалением двуокиси углерода (пиролиз, анодное окисление, действие галогенов на серебряные соли). Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и их использование в реакциях ацилирования, восстановление до альдегидов, реакции с магнийорганическими соединениями; Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), искусный ангидрид как C-N компонента в реакции с ароматическими альдегидами (реакция Перкина). Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление металлами и комплексными гидридами металлов, электрофильность в сравнении с хлорангидридами и ангидридами, реакции с нуклеофилами (гидролиз и переэтерификация, реакции с аминами, сложноэфирная конденсация), основные пути использования. Амиды: взаимное влияние карбонильной и аминогруппы и его следствия в отношении кислотно-основных свойств в сравнении с аммиаком и аминами и электрофильности в сравнении с другими производными карбоновых кислот, реакции с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз, переамидирование), основные пути превращения в амины (различные варианты восстановления, перегруппировка Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов, гидроксамовых кислот), основные пути использования. Нитрилы: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в спирте, гидридами, хлористым оловом, взаимодействие с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз), реакции с магнийорганическими соединениями.

Непредельные и ароматические монокарбоновые кислоты. Способы получения α,β -непредельных карбоновых кислот из алкенов, ацетилена, дикарбоновых, галоген- и оксикарбоновых кислот; электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и двойной связи, реакции присоединения и причины реализующейся в них ориентации. промышленные способы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных; природные источники и практическое значение олеиновой кислоты. Методы синтеза и реакционная способность β,γ -непредельных карбоновых кислот. Превращения бензойной кислоты, затрагивающие бензольное кольцо; хлористый бензоил, особенности его реакционной способности в сравнении с хлорангидридами алифатических кислот и использование в реакции бензоилирования. Получение перекиси бензоила, надбензойной кислоты, использование этих соединений в синтезе.

Насыщенные дикарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалканов, циклических спиртов и кетонов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового эфира, получение щавелевой кислоты из формиата натрия. Общие химические свойства: кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп, образование производных по одной и обоим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление; диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их использование в синтезе. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины его повышенной легкости, конденсации с карбонильными соединениями; малоновый эфир, его свойства и использование в синтезе путем конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кнёвенагеля) и присоединения по двойной углерод-углеродной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натрмалонового эфира, превращения продуктов этих реакций в карбоновые кислоты. Янтарная и глутаровая кислоты: образование циклических и высокомолекулярных производных; сукцинимид, его взаимодействие с бромом и щелочью, использование N-бромсукцинимид в синтезе. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Производные угольной кислоты: мочевины и ее производные, сложные эфиры, хлоругольный эфир, уретаны, карбаматы, изоцианаты, изотиоцианаты, пути использования в синтезе и промышленности.

Непредельные и ароматические дикарбоновые кислоты. Малеиновая кислота и ее ангидрид, способы получения, стереоизомерия этилендикарбоновых кислот, взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявления стереоизомерии в различиях их химических

свойств и пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи. Ацетилендикарбоновая кислота. Бензолдикарбоновые кислоты: получение окислением диалкилбензолов и нафталина. Фталевая кислота: образование циклических и высокомолекулярных производных; фталевый ангидрид, его использование для синтеза производных фталевой кислоты, антрахинона, триарилметановых красителей; фталимид: свойства, обусловленные наличием связи N-H, и использование в синтезе аминов (реакция Габриеля), антралиновой кислоты; сложные эфиры фталевой кислоты и их практическое значение. Терфталевая кислота, диметилтерефталат и его промышленное использование.

Нитросоединения.

Способы получения нитросоединений: нитрование углеводородов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы, характер ее влияния на насыщенный, ненасыщенный и ароматический углеводородный остов. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах; C-H кислотность, таутомерия и связанные с ними свойства алифатических нитросоединений (галоидирование, нитрозирование, конденсация с карбонильными соединениями и синтез нитроалкенов, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными заместителями), реакции ациформы (гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты). Представления о свойствах нитроалкенов. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; частичное восстановление, нуклеофильное замещение галогена в нитрогалогенбензолах и нитрогруппы в полинитроаренах; окисление, C-H кислотность и связанные с ней реакции нитропроизводных толуола. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения, их таутомерия, реакции димеризации и конденсации; фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол и их перегруппировки.

Соединения со смешанными функциями.

Галогензамещенные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения, основанные на свойствах насыщенных и непредельных карбоновых кислот. Химические свойства: влияние числа и расположения атомов галогенов на силу карбоновых кислот, реакции нуклеофильного замещения атома галогена и их использование в синтезе.

Оксикислоты. Классификация и номенклатура. Алифатические оксикислоты: общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоосновных спиртов, оксиальдегидов и оксинитрилов; представления о природных источниках оксикислот. Химические свойства: дегидратация и зависимость ее результата от взаимного расположения карбоксильной и оксигруппы, представления о стереохимии оксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации. Ароматические оксикислоты: получение карбонизацией фенолятов и нафтолятов, взаимопревращения солей, влияние катиона металла и температуры на направление этих реакций; получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания; пути использования оксибензойных и -нафтойных кислот и их производных.

Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды; синтезы из кетонов через циангидрины, из галоген- и α - и β -кетокрбоновых кислот, малонового эфира, производных аминокусусной кислоты. Промышленные методы синтеза аминокислот. Методы синтеза β , γ , ω -аминокислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их состояния от pH среды; образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины; взаимодействие с азотистой кислотой, превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Методы разделения и идентификации аминокислот. Основные реакции α -аминокислот, протекающие в живых организмах. Пептиды, полипептиды и белки: представления о пептидном синтезе, методах

установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов. Представление о пептидном синтезе. Капролактамы и его техническое значение. Антралиловая и пара-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства, пути использования.

Альдегидо- и кетокислоты. Классификация и номенклатура. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты: получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных; химические свойства как проявление реакционной способности, характерной для двух функциональных групп. β -Альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции сложноэфирной конденсации; свойства эфиров β -кетокислот на примере ацетоуксусного эфира: С-Н кислотность и таутомерия, конденсации с карбонильными соединениями и соединениями, содержащими углерод-углеродную двойную связь, активированную электроноакцепторными заместителями; образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность, алкилирование, ацилирование, окислительная конденсация и использование этих свойств в синтезе кетонов и карбоновых кислот; бромирование, нитрозирование, азосочетание; взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина.

Оксикарбонильные соединения и углеводы. Оксикарбонильные соединения и их наиболее характерные свойства. Моносахариды, классификация и номенклатура, стереоизомерия и конфигурационные ряды; кольчато-цепная таутомерия и мутаротация; реакции, используемые для установления структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представления о распространении углеводов в природе и путях их использования.

Ароматические гетероциклические соединения.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол): общие методы синтеза и взаимопревращения (синтез Паал-Кнорра, реакция Юрьева), Синтез пирролов по Кнорру. Промышленные методы синтеза фурана, тиофена, пиррола и их производных. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с кислотами и электрофилами; реакции гидрирования и окисления. Примеры осуществления реакций электрофильного замещения в ряду фурана, тиофена, пиррола. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксизеновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе; пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин; пиррольный цикл как структурный фрагмент природных соединений.

Индол и его производные: методы построения индольного остова, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (метод Фишера). Синтез индола и его производных по Маделунгу. Синтез производных индола, содержащих функциональную группу в составе бензольного кольца. Химические свойства индола, синтез важнейших производных, представления о природных соединениях индольного ряда, индиго и индигоидные красители, фталоцианины.

Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. (азолы). Методы синтеза из 1,3-дикетонов, α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, с использованием реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения. Свойства азолов: ароматичность, кислотно-основные равновесия, устойчивость к действию кислот, реакции электрофильного замещения, сравнение с пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом. Анальгетики пиразолонового ряда.

Шестичленные гетероциклы.

Пиридин и его гомологи. Методы синтеза пиридинового кольца (синтез Ганча, промышленные методы синтеза). Двойственная основность и нуклеофильность; проявления N-основности и N-нуклеофильности; π -основность и π -нуклеофильность: влияние гетероатома на эти свойства, реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси и их использование для синтеза функциональных производных пиридина, отношение пиридина и его гомологов к окислителям; влияние гетероатома на электрофильные свойства пиридинового ядра, нуклеофильное замещение водорода (реакция Чичибабина) и нуклеофильно подвижных групп,

использование этих реакций для синтеза функциональных производных пиридина; гидрирование пиридинового ядра; C-H. Сравнение электрофильности пиридина, его N-окиси и пиридиновых солей, кислотность метильной группы в зависимости от ее положения в пиридиновом ядре и проявления в химических свойствах пиколинов, пиколониевых солей и N-окисей пиколина. Влияние положения функциональной группы в ядре пиридина на свойства окси- и аминопиридинов, таутомерия этих производных. Представления о природных соединениях и лекарственных средствах - производных пиридина.

Хинолин и изохинолин. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином (синтез Скраупа) и карбонильными соединениями Синтез производных изохинолина (метод Бишлера-Напиральского, Пикте-Шпенглера). Сходство и различия химических свойств пиридина и хинолина и изохинолина, их солей и N-окисей. Реакции электрофильного замещения, окисления, реакции по метильной группе, связанной с гетероциклическим ядром. Цианиновые красители.

Диазины (пиримидин, пиридазин, пиазин). Представление о методах синтеза производных пиазина и пиридазина, способы построения пиримидинового гетероцикла, основанные на взаимодействии мочевины, тиомочевины, гуанидина с малоновым эфиром, эфирами β -альдегидо- и β -кетокислот. Синтез производных пиримидина на основе взаимодействия производных β -дикарбонидных соединений с формамидом. Сравнение реакционной способности производных азинов и пиридина с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Реакция Коста-Сагиттулина. Важнейшие производные пиримидина и их роль в качестве структурных фрагментов нуклеиновых кислот: урацил, цитозин, тимин; пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина, аденин и гуанин, их синтез. Представления о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.