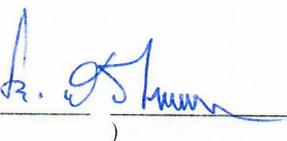


Программа вступительного испытания по программе высшего образования – программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (далее – программа аспирантуры) составлена на основе Федеральных государственных требований по подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и паспорта научной специальности 1.4.3

Программа вступительного испытания рассмотрена и рекомендована к утверждению на заседании кафедры Химии и биохимии от 7 декабря 2023 г., протокол № 6.

Заведующий кафедрой
Химии и биохимии
(название кафедры)


_____ В.Д. Дяченко
)

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Программа вступительного испытания в аспирантуру по научной специальности 1.4.3 и методические рекомендации составлены с учетом требований к вступительным испытаниям, установленных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

По образовательной программе аспирантуры по научной специальности 1.4.3 принимаются лица, имеющие высшее образование (специалитет, магистратура).

Вступительное испытание является процедурой конкурсного отбора и условием приёма на обучение по образовательной программе аспирантуры.

Программа вступительного испытания в аспирантуру разработана на **основе федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.**

ЦЕЛЬ ПРОВЕДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

– проверка уровня подготовки поступающего для освоения необходимого объема знаний.

ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ПОДГОТОВКИ ПОСТУПАЮЩЕГО

– свободное владение знаниями по органической химии согласно программе.

ФОРМА И ПРОЦЕДУРА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Порядок проведения вступительного испытания в аспирантуру по научной специальности 1.4.3 определяется Правилами приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре ФГБОУ ВО «ЛГПУ» (далее – Университет). Вступительные испытания проводятся по утвержденному расписанию.

Проведение вступительного испытания по программе аспирантуры осуществляется в форме заседания экзаменационной комиссии, которая формируется из представителей профессорско-преподавательского состава Университета.

Экзамен проводится в устной форме.

Во время подготовки к экзаменационному ответу поступающий может использовать в качестве черновика чистые проштампованные листы, получаемые от экзаменационной комиссии. Черновики не оцениваются. Поступающие с ограниченными возможностями здоровья могут сдавать данный экзамен как в устной форме, так и в письменной форме.

При ответе на вопросы экзаменационного билета члены комиссии могут задавать дополнительные вопросы поступающему только в рамках содержания учебного материала билета. Во время заседания экзаменационной комиссии ведется протокол в соответствии с установленным образцом.

Во время проведения экзамена не допускаются: пользование мобильным телефоном или иными средствами электронной коммуникации.

Решение экзаменационной комиссии принимается на закрытом заседании простым большинством голосов членов комиссии. При равном числе голосов голос председателя является решающим. Результаты экзамена оформляются протоколом и объявляются в тот же день после завершения сдачи испытания всеми поступающими.

Особенности проведения вступительных испытаний для граждан с ограниченными возможностями здоровья:

- допускается присутствие в аудитории во время сдачи вступительного испытания ассистента из числа работников Университета или привлеченных лиц, оказывающего поступающим из числа лиц с инвалидностью необходимую техническую помощь с учетом их индивидуальных особенностей (занять рабочее место, передвигаться, прочесть и оформить задание, общаться с лицами, проводящими вступительное испытание);

- продолжительность вступительного испытания для поступающих из числа инвалидов увеличивается не более чем на 1,5 часа.

- поступающим из числа инвалидов предоставляется в доступной для них форме информация о порядке проведения вступительных испытаний;

- поступающие из числа инвалидов могут в процессе сдачи вступительного испытания пользоваться техническими средствами, необходимыми им в связи с их индивидуальными особенностями.

При проведении вступительных испытаний обеспечивается выполнение следующих дополнительных требований в зависимости от индивидуальных особенностей поступающих из числа лиц с инвалидностью:

1) для слепых:

- задания для выполнения на вступительном испытании оформляются рельефно-точечным шрифтом Брайля или в виде электронного документа, доступного с помощью компьютера со специализированным программным обеспечением для слепых, либо зачитываются ассистентом;

2) для слабовидящих:

- обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс;

- поступающим для выполнения задания при необходимости предоставляется увеличивающее устройство, возможно также использование собственных увеличивающих устройств;

- задания для выполнения, а также инструкция по порядку проведения вступительных испытаний оформляются увеличенным шрифтом;

3) для глухих и слабослышащих:

- обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости поступающим предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- предоставляются услуги сурдопереводчика;

4) для слепоглухих предоставляются услуги тифлосурдопереводчика (помимо требований, выполняемых соответственно для слепых и глухих);

5) для лиц с тяжелыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих вступительные испытания, проводимые в устной форме, по решению Университета проводятся в письменной форме;

6) для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата, нарушениями двигательных функций верхних конечностей или отсутствием верхних конечностей:

– вступительные испытания могут проводиться в устной или письменной форме;

– поступающим предоставляется в печатном виде инструкция о порядке проведения вступительных испытаний.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

В экзаменационный билет входят три теоретических вопроса. Как правило, два из вопросов билета предполагает общее изложение широкой темы, третий – подробное изложение одного из аспектов Программы.

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ОТВЕТА НА ВСТУПИТЕЛЬНОМ ИСПЫТАНИИ

Оценка знаний производится по стобалльной шкале.

| 100-балльная шкала | Буквенная шкала, соответствующая 100-балльной шкале |
|---------------------------|--|
| 90–100 | А – отлично – – отлично – теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; необходимые практические навыки работы с освоенным материалом сформированы; все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному |
| 83–89 | В – очень хорошо – теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; необходимые практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы; все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество выполнения большинства из них оценено числом баллов, близким к максимальному |
| 75–82 | С – хорошо – теоретическое содержание курса освоено полностью; некоторые практические навыки работы с освоенным материалом сформированы недостаточно; все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество выполнения ни одного из них не оценено минимальным числом баллов, некоторые виды заданий выполнены с ошибками |
| 63–74 | Д – удовлетворительно теоретическое содержание курса освоено частично; некоторые практические навыки работы не сформированы, многие предусмотренные программой обучения учебные задания не выполнены либо качество выполнения некоторых из них оценено числом баллов, близким к минимальному |

| | |
|-------|--|
| 50–62 | Е – посредственно – – удовлетворительно – теоретическое содержание дисциплины освоено частично, но пробелы не носят существенного характера; необходимые практические навыки работы с освоенным материалом в основном сформированы; большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий выполнено, некоторые из выполненных заданий, содержат ошибки |
| 21–49 | F – неудовлетворительно – теоретическое содержание курса освоено частично; некоторые практические навыки работы не сформированы, многие предусмотренные программой обучения учебные задания не выполнены либо качество выполнения некоторых из них оценено числом баллов, близким к минимальному |
| 0–20 | FX – неудовлетворительно – неудовлетворительно – теоретическое содержание курса не освоено; необходимые практические навыки работы не сформированы; все выполненные учебные задания содержат грубые ошибки, дополнительная самостоятельная работа над материалом курса не приведет к какому-либо значимому повышению качества выполнения учебных заданий |

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ТЕМЫ

Основные понятия органической химии. Источники органического сырья. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений. Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения. Гомологические ряды. Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Валентность и координационное число. Основные типы структурных фрагментов органических молекул – простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия. Молекулярные модели. Значение теории строения для развития органического синтеза.

Электронные представления в органической химии. Проявления характеристичности и аддитивности свойств атомов и связей. Взаимное влияние атомов в молекуле. Сопряжение как взаимодействие связей и атомов. Основные понятия электронного и пространственного строения молекул. Химическая связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Направленность связи. Приближенные математические методы описания электронного строения молекул: метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС), 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, спиновая плотность. Теория резонанса как важный этап в формировании теоретических представлений в органической химии.

Строение и реакционная способность органических соединений. Промежуточные частицы, переходное состояние и механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль. Орбитальный и зарядный контроль. Электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ. Статический и динамический подходы в изучении электронного строения и реакционной способности молекул. Статический подход: индексы реакционной способности – эффективный заряд, свободная валентность, энергия граничных МО. Молекулярные диаграммы. Динамический подход: учет реагента, субстрата, среды и их взаимного влияния; энергетический профиль реакции; энергетический барьер реакции, энергия активации, энергия переходного состояния, тепловой эффект реакции.

Физические и физико-химические методы исследования в органической химии. Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, групповые характеристические частоты. Электронная спектроскопия: природа спектров, типы переходов, понятие о хромофорах и ауксохромах. Спектры протонного магнитного резонанса: их природа, основные характеристики (химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность), связь со строением молекул. Масс-спектрометрия: основные принципы, виды органических ионов, молекулярный ион, изотопный состав спектров. Понятие о методе дипольных моментов. Хроматография как метод анализа и очистки органических соединений.

Важнейшие источники информации об органических соединениях и органических реакциях. Справочник Бейльштейна. Словарь органических соединений, справочники по физическим и химическим свойствам органических соединений. Указатели синтезов и сборники препаративных методик. Обзорная литература по органическим реакциям и спектральным характеристикам органических соединений. Научные журналы по химии. Реферативные журналы: Реферативный журнал «Химия», **Chemical Abstracts** (США), **Chemisches Zentralblatt** (ФРГ), Информационные службы и банки данных. Применение ЭВМ для хранения и поиска химической информации (ChemFinder, Spresi, Reaxys, ChemInform, Belschtein).

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы. Вращательная изомерия, конформации и их относительные энергии. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Спектральные характеристики.

Химические свойства алканов. Гомолитический тип разрыва связи. Свободные радикалы, качественная трактовка их электронного строения, факторы, определяющие их относительную стабильность. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление.

Гетеролитический тип разрыва связей в алканах. Карбокатионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность, основные пути превращения. Реакции алканов в сверхкислых системах.

Соединения включения. Основные пути использования алканов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура, структурная изомерия. Методы синтеза насыщенных циклов: из дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие диазометана с алкенами, синтеза на основе малонового эфира и дикарбоновых кислот, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Расширение и сужение циклов (Демьянов). Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи, геометрическая изомерия производных циклогексана. Особенности пространственного и электронного строения циклопропанового кольца. Понятие о пространственном строении других циклоалканов. Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Химические свойства циклобутана, циклопентана и циклогексана. Особые свойства циклопропана. Общие представления о средних циклах и макроциклах. Трансаннулярные реакции.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спираны, конденсированные и мостиковые системы. Декалины и их пространственное строение. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов: ментол, борнеол, камфора, холестерин. Жидкие кристаллы. Каркасные соединения, адамантан и структура алмаза.

Алкены. Номенклатура, изомерия. Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование и правило Зайцева, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), превращение карбонильной группы в группу $C=C$ (реакция Виттига). Электронное строение и геометрическая изомерия алкенов. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов.

Понятие о механизмах химических превращений алкенов. Гидрирование в присутствии катализаторов (Сабатье – Сандеран), гомогенное гидрирование. Присоединение электрофильных реагентов по связи $C=C$: кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Правило Марковникова и его интерпретация. Стереохимия электрофильного присоединения. Обращение ориентации присоединения бромистого водорода (по Карашу) как результат изменения механизма реакции (перекисный эффект). Радикальные реакции алкенов.

Координация алкенов с переходными металлами. Представление о природе связи алкен – металл. Основные стадии механизма реакции каталитического гидрирования. Проявление относительной стабильности структурных и геометрических изомеров алкенов. Оксосинтез. Гидроборирование (реакция Брауна) и его использование для получения продуктов гидрирования и гидратации двойной связи.

Окислительные превращения алкенов: эпоксирирование (реакции Прилежаева и Шарплесса), цис- и трансгидроксилирование (реакция Вагнера), расщепление связи $C=C$, озонлиз. Полимеризация: катионная, свободнорадикальная и координационная. Теломеризация.

Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная π -электронная система, p, π -сопряжение, качественное описание в терминах теории МО и характер распределения электронной

плотности в аллильных катионе, радикале и анионе.

Алкадиены. Номенклатура, классификация и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения по реакциям дегидрирования, дегидрохлорирования, дегидратации. Электронное строение: сопряжение кратных связей (π, π -сопряжение), представление о делокализованных π -МО сопряженных диенов. Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов; ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля. Диеновый синтез. Понятие о правилах Вудварда-Хоффмана; представление о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов. Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Разновидности линейной полимеризация и ее техническое значение. Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта (Лебедев), изопрена из ацетона и ацетилен (Фаворский). Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Полиены. Каротиноиды. Полиацетилен.

Кумулены: электронное и пространственное строение. Стереохимия кумуленов.

Алкины. Номенклатура и изомерия алкинов. Способы образования тройной связи. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилен. Описание тройной связи на основе представления об *sp*-гибридизации. Физические свойства и основные спектральные характеристики алкинов. Химические свойства алкинов: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке, реакция Кучерова, присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогеноводородов, цианистого водорода, реакции Фаворского и Реппе на основе ацетилен. Оксосинтез с использованием алкинов. Нуклеофильное присоединение по тройной связи. Превращение ацетилен в винилацетилен, промышленное значение этой реакции. Циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы.

Окислительные превращения алкинов. Кислотные свойства терминальных ацетиленов, ацетилениды металлов, реактивы Иодича. Использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе. Карбин.

Ароматические углеводороды (арены). Бензол и его гомологи, номенклатура, изомерия. Источники ароматических углеводородов. Электронное строение бензольного кольца и химические свойства бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термодинамика гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена («необратимый катализ» Зелинского), изомеризация дыаровского бензола. Понятие об ароматичности, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий- катионы, циклопентадиенилий- анион, азулен, аннулены.

Физические свойства и основные спектральные характеристики бензола и его гомологов. Гидрирование бензола, восстановление натрием в жидком аммиаке до дигидробензола (Берч). Реакции ароматического электрофильного замещения: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование. Значение этих реакций для переработки ароматических углеводородов, представление об их механизме и его экспериментальном обосновании.

π - и σ -комплексы, пентадиенильная π -электронная система, ее несвязывающая МО и характер распределения электронной плотности. Влияние заместителей в бензольном

кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Реакции радикального замещения и присоединения. π -Комплексообразование аренов с переходными металлами.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных арениониевых ионов. Деалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная π -электронная система. Стирол, фенилацетилен.

Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводородов, шкала $C-H$ -кислотности, карбанионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность. Ди- и трифенилметановые красители. Стилбен, толан.

Дифенил, способы его получения, строение. Представление о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец. Зависимость сопряжения π -электронных систем от степени копланарности бензольных ядер и ее проявление в электронных спектрах производных дифенила. Ароматичность дифенила, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Атропизомерия в ряду дифенила.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции. Реакции электрофильного замещения; факторы, влияющие на ориентацию в этих реакциях.

Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Фотоокисление и фотодимеризация. Антрацен в диеновом синтезе. Триптицен.

Фенагрэн. Изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и ароматичность. Синтез Пшорра. Реакции **гидрирования**, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о природных соединениях с ядром фенагрэна.

Полибензолы: пирен, перилен, коронен, гелицены. Бенз[а]пирен: понятие о канцерогенных соединениях. Оптическая активность гелиценов.

Элементы стереохимии и оптическая изомерия органических соединений. Хиральность молекул. Асимметрический атом углерода. *R*-, *S*-Номенклатура. Проекционные формулы. Энантиомеры и рацематы. Конфигурационные ряды. D,L-Номенклатура. Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода, диастереомеры, эритро- и трео-формы, мезо-формы. Число стереоизомеров. Способы разделения (расщепления) рацематов (работы Пастера). Обращение конфигурации и рацемизация. Связь механизма реакции и стереохимии продуктов на примере реакции присоединения по двойной связи. Понятие об асимметрическом синтезе. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

Галогенопроизводные углеводородов. Моногалогенопроизводные алифатических

углеводородов, их номенклатура и изомерия. Способы образования связи $C-Hal$: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы. Отличительные особенности синтеза и свойств фторалканов. Полярность связи $C-Hal$ и ее зависимость от природы атома галогена.

Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование. Представление о механизмах S_N1 , $E1$, S_N2 , $E2$ как об «идеализированных» механизмах реакций нуклеофильного замещения и элиминирования и обоснование вкладов каждого из них данными кинетики и стереохимии. Зависимость соотношения продуктов реакции от природы и концентрации нуклеофила и основания, строения алкилгалогенида, природы растворителя; учет этих зависимостей в планировании синтеза с использованием химических свойств галогеналканов. Амбидентные ионы. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и с кислотами Льюиса на примере реакции Фриделя-Крафтса как способ увеличения их электрофильной активности. Восстановление галогеналканов водородом, их взаимодействие с металлами: образование металлорганических соединений, реакция Вюрца.

Полигалогенопроизводные простейших углеводородов. Способы получения: хлорирование метана, галоформная реакция. Комбинация реакций галогенирования алканов, присоединения галогенов к ненасыщенным соединениям и дегидрогалогенирования как общий подход к синтезу полигалогеналканов на примере производных этана. Получение геминальных дигалогенопроизводных из карбонильных соединений и присоединение дигалокарбенов по двойной связи. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств. Хлорметилирование ароматических соединений (реакция Блана). Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбокатионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид; получение хлорированием толуола, гидролиз.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Хлористый винил и хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение. Полихлорированные и полифторированные производные этилена, полимеры на их основе. Тефлон.

Ароматические галогенопроизводные. Способы получения. Галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции, затрагивающие связь углерод-галоген. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре, представление об их механизме, катализ, влияние заместителей. Нуклеофильное замещение с промежуточным образованием анион-радикалов (SR_N1). Взаимодействие арилгалогенидов с металлами: получение металлорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Дегидробензол и механизм кинезамещения. Реакции электрофильного замещения. Понятие об индукционном и мезомерном эффектах заместителей в ароматическом ряду. Эффекты атомов галогенов как заместителей.

Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами, основные пути использования. Полихлорпроизводные

дифенила и нафталина, их техническое значение.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенопроизводных и углеводородов, обладающих высокой $C-H$ -кислотностью. Значение растворителя в синтезе реактивов Гриньяра. Природа связи углерод-металл. Химические свойства: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенопроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, эпоксидами и углекислотой.

Одноатомные насыщенные спирты. Номенклатура, изомерия, классификация, Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды по связи $C-C$, гидролиз связи $C-галоген$, восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтеза с использованием металлоорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола. Электронная природа и полярность связей $C-O$ и $O-H$, водородная связь и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства, замещение гидроксильной группы при действии серной кислоты, галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиций общих представлений о механизме нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Синтез, свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными. Окисление и дегидрирование спиртов; реакция Оппенауэра. Основные пути применения спиртов.

Многоатомные спирты. Гликоли, способы их получения, химические свойства: окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой (реакция Малапрада), взаимодействие с борной кислотой, превращение в α -окиси, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, его свойства. Ди- и полиэтиленгликоли. Глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена; образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит. Ксилит, сорбит. Азотные эфиры многоатомных спиртов.

Ненасыщенные и ароматические спирты. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства и их особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Пропаргиловый спирт. Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе.

Гидроксипроизводные ароматических углеводородов. Номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенопроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола (Сергеев, Удрис). Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухерера). Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка (Фриса) сложных эфиров

фенолов как способ ацилирования по кольцу. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолоформальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, введение ацильной группы (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

Многоатомные фенолы. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства, образование моно- и диэфиров, циклические эфиры пирокатехина. Гидрохинон и другие фенолы как проявители фотографических материалов. Представление о природных соединениях – производных пирокатехина. Резорцин: получение, реакции, характерные для фенолов, восстановление до дигидрорезорцина.

Флороглюцин: получение, образование эфиров, алкилирование йодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерному превращению (реакции с аммиаком и гидроксиламином). Понятие о льдообразующих веществах. Пирогаллол.

Простые эфиры. Номенклатура, классификация. Диалкиловые, эфиры: способы получения, взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Образование гидроперекисей, их обнаружение и удаление. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Краун-эфиры. Комплексообразование с ионами металлов. Применение в межфазном катализе.

α -Окиси: получение, изомеризация, взаимодействие с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями. Эпихлоргидрин.

Виниловые эфиры. Получение из ацетилен и этилена. Гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация. Алкиловые эфиры фенолов: получение, расщепление при действии кислот и его механизм, перегруппировки. Алкоксигруппа как заместитель в реакциях ароматического электрофильного замещения. Дифениловый эфир: получение и применение.

Номенклатура, классификация. Способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкилароматических углеводородов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова), гидролиз геминальных дигалогенопроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление гликолей, действие уротропина на алкилгалогениды (реакция Соммле). Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда-Зайцева), восстановление нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (Ружичка). Мускон, цибетон. Получение ароматических карбонильных соединений ацилированием ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса). Электронное строение группы $C=O$, распределение электронной плотности и его связь с реакционной

способностью карбонильной группы. Основные спектральные характеристики и физические свойства.

Химические свойства. Сравнение реакционной способности и путей превращения альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами (полуацетали, ацетали и кетали), пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия. Взаимодействие с азотсодержащими нуклеофилами: образование оксимов, гидразонов, азинов, замещенных гидразонов и семикарбазонов, взаимодействие со вторичными аминами и образование енаминов, взаимодействие с первичными аминами и образование оснований Шиффа, взаимодействие с аммиаком (уротропин), реакция Манниха. Взаимодействие с С-нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение магнийорганических соединений. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кнёвенагеля). Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей (правило Попова). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл-кетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакция Канниццаро), бензоиновая конденсация. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азометиновой группы. Восстановление оксимов, гидразонов, шиффовых оснований, восстановительное аминирование карбонильных соединений. Оксимы: геометрическая изомерия, превращения, катализируемые кислотами, перегруппировка (Бекмана) оксима циклогексанона и ее промышленное значение. Катализируемое основанием разложение гидразонов как способ восстановления карбонильных соединений (реакция Кижнера-Вольфа). Кислотный гидролиз бисульфитных производных, оксимов, гидразонов, ацеталей и кеталей как метод выделения и очистки карбонильных соединений.

Дикарбонильные соединения. Номенклатура и классификация. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитроирования и

конденсации, α -Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, метилглиоксаль: образование устойчивых гидратов, катализируемые основаниями превращения в гидроксикислоты. Реактив Чугаева и комплексы металлов на его основе. Бензил, бензиловая перегруппировка. β -дикарбонильные соединения, кето-енольная таутомерия, алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов на примере ацетилацетона. Глутаконовый альдегид. γ -дикарбонильные соединения, использование в синтезе гетероциклических соединений.

α, β -непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза: окисление олефинов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений. Синтез акролеина дегидратацией глицерина. Электронное строение и его связь с реакционной способностью α, β -не-предельных карбонильных соединений. Химические свойства. Сходство и различие химических свойств α, β -непредельных альдегидов и кетонов: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами, восстановление металлами в присутствии источников протонов. Селективное окисление альдегидной группы. Реакции присоединения воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, магнийорганических соединений. Реакции конденсации с C–N-активными соединениями (реакция Михаэля). Эффект винилоггии и C–N-активность α, β -ненасыщенных карбонильных соединений. Халконы. Кетены: методы синтеза, реакции присоединения к кетенам как разновидность реакций ацилирования, димеризации.

Хиноны. Получение *o*-, *p*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α, β -непредельных кетонов. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об ион-радикалах. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применении.

Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводов, спиртов и альдегидов, синтезы с использованием магний- и литийорганических соединений, оксида 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. Понятие о корреляционных уравнениях. Константы Гаммета как количественная характеристика заместителей. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, 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). Высшие карбоновые кислоты: маргариновая, пальмитиновая, стеариновая. Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда. Представление об основных путях использования карбоновых кислот.

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, реакция Розенмунда-Зайцева, реакции с магнийорганическими соединениями. Хлористый бензоил – получение, реакционная способность при взаимодействии с нуклеофилами, использование в качестве реагента бензоилирования. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексами гидридами металлов, реакция Буво-Блана. Реакции переэтерификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), реакция Перкина. Амиды: кислотные 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), реакция с азотистой кислотой (Буво), представление об основных путях использования амидов. Взаимопревращения амидов и нитрилов. Свойства нитрилов: каталитическое гидрирование, восстановление алломогидридом лития, реакции с магнийорганическими соединениями. Амидины: причины повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

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 из формиата натрия. Химические свойства. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Образование производных по одной и обоим 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 (реакция Кнёвенагеля), присоединение по кратной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натриймалонового эфира, превращение продуктов этих реакций в карбоновые кислоты (синтезы Конрада). Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Соль АГ (адипат гексаметилентетрамина). 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 Габриеля) и анграниловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репелленты, пластификаторы. Теревталевая кислота, диметилтерефталат и его использование.

Производные угольной кислоты: фосген, мочевины и ее производные, сложные эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Гуанидин, причины высокой основности. Пути практического использования производных угольной кислоты.

Непредельные монокарбоновые кислоты. Классификация. Методы получения α,β -непредельных 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, линоленовой, 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 $C=C$. Ацетилендикарбоновая кислота как диенофил в реакции Дильса-Альдера.

Гидроксикислоты. Номенклатура и классификация. Алифатические гидроксикислоты. Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокрбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов 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. Представление о стереохимии гидроксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации хирального центра (Вальден). Ароматические гидроксикислоты: получение карбоксилированием фенолятов и нафтолятов по Кольбе-Шмитцу, взаимопревращения солей гидроксibenзойных кислот и влияние природы катиона щелочного металла и температуры на направление этих реакций. Получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания. Салициловая кислота, аспирин, салол. Пути использования гидроксibenзойных и нафтойных кислот и их производных (медицина и сельское хозяйство).

Альдегидо- и кетокислоты. Номенклатура и классификация. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты. Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных. Химические свойства.

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. Конденсация с карбонильными соединениями, присоединение по связи $C=C$, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), и синтетическое использование этих реакций.

Взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидросиламином и производными гидразина. Реакция бромирования, нитрозирования, азосочетания, ацилирования, взаимодействие с магнийорганическими соединениями и diazometаном.

Углеводы. Номенклатура и классификация. Характерные химические свойства. Моносахариды. Стереизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия, мутаротация. Реакции, используемые для выяснения структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и осазонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представление о нахождении углеводов в природе и путях их использования.

Нитросоединения. Номенклатура и классификация. Способы получения нитросоединений: нитрование алканов (реакция Коновалова), обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических соединений из аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. Химические свойства. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной, щелочной средах. С-Н-кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений: галогенирование, нитрозирование и его использование для идентификации нитросоединений, различающихся строением алкильного радикала, конденсация с карбонильными соединениями и присоединение по связи С=C, активированной электроноакцепторными заместителями. Таутомерия нитросоединений и реакции аци-формы: гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Синтез гидросиламина из динитроэтана. Нитроуксусный эфир и его применение в синтезе аминокислот. Свойства ароматических нитросоединений. Реакции электрофильного замещения, влияние нитрогрупп на скорость и ориентацию. Радикальное замещение нитрогруппы. Полинитроароматические соединения: реакции частичного восстановления, нуклеофильное замещение нитрогруппы, образование комплексов с переносом заряда (пикраты). Нитропроизводные толуола: окисление и внутримолекулярное диспропорционирование нитротолуолов, С-Н-кислотность фенилнитрометана. Тротил.

Продукты неполного восстановления нитросоединений. Нитрозосоединения: таутомерия, димеризация, реакции конденсации. Фенилгидросиламин, азоксибензол и их перегруппировки. Гидразобензол, бензидиновая и семидиновая перегруппировки (Зинин). Полинитросоединения и их практическое применение. Нитрование по Титову.

Амины. Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидроксид- 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. Основные спектральные характеристики. Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидросилалирование, ацилирование и его значение в химии аминов,

взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических и ароматических аминов. Основные представители алифатических аминов и пути их использования. Четвертичные аммониевые соли: получение из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение, практическое использование; катализаторы межфазного катализа. Четвертичные аммониевые основания и окиси аминов: реакции разложения с образованием олефинов (реакции Гофмана и Коупа). Енамины. Полиметиновые соли.

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 *o*-фе-нилендиамина и *o*-аминофенола.

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, диазоуксусный эфир. Синтезы на их основе.

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. Капролактан и его техническое значение. Антрациливая и *n*-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства и пути использования.

Белки. Классификация. Представление о методах доказательства полипептидного строения, установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов в полипептидной цепи. Вторичная структура.

Органические соединения серы, сопоставление их свойств со свойствами соответствующих кислородных соединений. Тиоспирты, тиоэфиры, тиокарбонильные соединения. Сульфокислоты и их функциональные производные: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Синтетические моющие средства. Сульфоны, сульфоксиды и сульфиды. Диметилсульфоксид как растворитель и как окислитель. Реактив Кори (диметилнарий).

Органические соединения кремния, их использование в качестве защитных групп и для синтеза полимеров. Кремнийорганические эталоны в спектроскопии ЯМР.

Типы органических соединений фосфора, их взаимные переходы. Реакция Арбузова. Фосфорорганические инсектициды и отравляющие вещества.

Органические производные металлов I и II групп периодической системы, их использование в синтезах. Органические соединения алюминия, их получение и использование в синтезе и в качестве катализаторов полимеризации (Циглер). металлоорганические соединения переходных металлов. Ферроцен.

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 физических и химических свойств фурана, тиофена, пиррола и бензола. Реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксизевова 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 арилгидразонов (реакция Фишера). Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных. Представление о природных соединениях индольного ряда, индиго. Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении.

Пятичленные гетероциклы с атомами азота, кислорода и серы. Пиразол, имидазол, триазолы, тетразол; оксазол, тиазол; основные методы синтеза, представление об электронном строении, ароматичности и химических свойствах.

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 нитробензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его *N*-оксиды. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Активность метильной группы и зависимости от ее расположения в пиридиновом ядре. Влияние положения функциональной группы в кольце на свойства гидрокси- и аминопиридинов, 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 Краупа 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 β -альдегидо- и β -кетокислот. Сходство и

различие химических свойств пиридина и пиримидина. Урацил, цитозин, тимин. Пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина. Кофеин, мочевая кислота. Представление о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

ВОПРОСЫ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

1. Современные представления о природе химической связи.
2. Антиароматичность.
3. Свободные радикалы.
4. Ароматичность.
5. Ассиметрия и хиральность.
6. Двойственная реакционная способность.
7. Кислоты и основания. Определение кислот и оснований в рамках теории по Аррениусу, Бренстеду-Лоури, по Льюису. Кислотно-основное равновесие. Уравнение Бренстеда.
8. Общий и специфический кислотный и основной катализ. Кислоты Льюиса. Сверхкислоты. Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.
9. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации диалогенокарбенов, метилена, кетокарбенов. Синтетическое использование карбенов.
10. Классификация реакций по типу разрыва связей, по механизму.
11. Нуклеофильные перегруппировки.
12. Стерео- и региоселективные реакции.
13. Группа тиофена.
14. Конформация. Вращение вокруг связей разных типов. Факторы, определяющие энергетическую выгодность различных конформеров.
15. Карбокатионы. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах.
16. Группа фурана и его бензоаналогов.
17. Индуктивный и мезомерный эффекты.
18. Энергия, поляризуемость, направленность и длина связи.
19. Гибридизация связей и валентные углы.
20. Карбанионы. Анионные перегруппировки.
21. Радикальные реакции.
22. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.
23. Нуклеофильное замещение при кратной связи.
24. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре.
25. Электрофильное замещение у атома углерода.
26. Реакции элиминирования.
27. Электрофильное присоединение по кратным C=C-связям.
28. Нуклеофильное присоединение по кратным C=C-связям.
29. Электрофильное присоединение по кратным C=O и C=N-связям.
30. Нуклеофильное присоединение по кратным C=O и C=N-связям.
31. Двойственная реакционная способность и таутомерия.

32. Флуоресценция и фосфоресценция.
33. Фотореакции.
34. ЯМР-спектроскопия.
35. ИК-спектроскопия.
36. Масс-спектрометрия.
37. Метод РСА.
38. Классификация гетероциклов.
39. Электроциклические реакции.
40. Гетероароматичность.
41. π -дефицитные гетероциклы.
42. π -избыточные гетероциклы.
43. Классификация заместителей.
44. Цианиновые красители.
45. Пятичленные гетероциклы.
46. Шестичленные гетероциклы.
47. Краун-эфиры.
48. Катенаны.
49. Ротаксаны.
50. Индол.
51. Стероиды.
52. Индолизин.
53. Хинолин.
54. Изохинолин.
55. Кумарин.
56. Хлорофилл.
57. Гормоны.
58. Фталоцианины.
59. Нафтиридин.
60. Гем.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список основных учебных и научных изданий:

1. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии / А.Е. Агрономов : учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1990. – 560 с.
2. Березин Б.Д. Курс современной органической химии / Учеб. пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М. : Высш. шк., 1999. – 768 с.
3. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции / Боровлев И.В. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 359 с.
4. Вацуро К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. – М. : «Химия», 1976. – 528 с.
5. Горелик М.В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М.В. Горелик, Л.С. Эфрос. – М. : Химия, 1992. – 640 с.

6. Гото Т. Современная органическая химия в вопросах и ответах / Т. Гото, И. Хирата, Г. Стоуп. – Пер. с англ. Н.С. Зефирова. – М. : Изд-во «Мир», 1971. – 319 с.

7. Земляков А.Е. Начала органической химии / А.Е. Земляков : учебник для студ. направления подготовки 6.040102 – биология. – Симферополь : Таврический нац. унив-т им. В.И. Вернадского, 2012. – 341 с.

8. Курц А.Л. Задачи по органической химии с решениями / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, А.В. Чепраков, Л.И. Ливанцова, Г.С. Зайцева, М.М. Кабачник : 2-е изд., исправл. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 264 с.

9. Кэри Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кэри, Р. Сандберг. – Пер. с англ. Г.В. Гришиной, В.М. Демьянович, В.В. Дуниной ; под ред. проф. В.М. Потапова. В 2-х кн. – М. «Химия», 1981. – Кн. 1. – 520 с. – Кн. 2. – 456 с.

Список дополнительной литературы:

1. Левитина Т.П. Справочник по органической химии : учеб. пособие / В.Н. Потапов. – СПб : «Паритет», 2002. – 448 с.

2. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов / В 4-х т. Пер. с англ. – Марч Дж – М. : Мир, 1988. Т. 1. – 381 с. – Т. 2. – 504 с. – Т. 3. – 459 с. – Т. 4. – 468 с.

3. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Пер. с англ. В.М. Демьянович, В.А. Смит ; под ред. И.К. Коробицыной. – М. : Изд-во «Мир», 1974. – 1132 с.

4. Нейланд О.Я. Органическая химия : учеб. для хим. спец. вузов / Нейланд О.Я. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.

5. Перекалин В.В. Органическая химия : учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. – 4-е изд., перераб. / В.В. Перекалин, С.А. Зонис. – М. : Просвещение, 1982. – 560 с.

6. Петров А.А. Органическая химия : учеб. для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценко ; под ред. А.А. Петрова. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1981. – 592 с.

7. Пожарский А.Ф. Практические работы по химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский, В.А. Анисимова, Е.Б. Цупак. – Ростов н/Д. : Изд-во Ростов. ун-та, 1988. – 160 с.

8. Практикум по органической химии / В.И. Теренин, М.В. Ливанцов [и др]. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 568 с.

9. Реутов О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – В 4-х ч. – М. : Изд-во МГУ, 1999. – Ч. 1. – 560 с. – Ч. 2. – 624 с. – Ч. 3. – 544 с. – Ч. 4. – 726 с.

10. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио : изд. 2-е доп. – Пер. с англ. Ю.Г. Бунделя ; под ред. акад. А.Н. Несмеянова. В 2-х т. – М. : Мир, 1978. – Т. 1. – 624 с. – Т. 2. – 744 с.

11. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова : учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1991. – 560 с.

12. Терней А. Современная органическая химия / А. Терней. – Пер. с англ. Е.И. Карпейской, Л.М. Орловой ; под ред. проф. Н.Н. Суворова. В 2-х т. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. 678 с. Т. 2. 744 с.

13. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений /

Д. Хельвинкель. – пер. с англ. В.М. Демьянович, И.Н. Шишкиной. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.

14. Черных В.П. Общий практикум по органической химии : учеб. пособ. для студ. вузов III–IV уровней аккредитации / В.П. Черных, И.С. Гриценко, М.О. Лозинский, З.И. Коваленко ; Под общ. ред. В.П. Черных. – Х. : Изд-во НФАУ ; Золотые страницы, 2002. – 592 с.

15. Шабаров Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров : учеб. для вузов. – 3-е изд. – М. : Химия, 2000. – 848 с.