

УТВЕРЖДАЮ



ВРИО директора Института

химии

Коми ИЦ УО РАН

д.х.н. С.А. Рубцова

«2» июня

С.Рубцова

2016 г.

Программа вступительного экзамена в аспирантуру  
по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки,  
научной специальности: 02.00.03 – Органическая химия

### 1. Введение

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

*Основы номенклатуры органических соединений*

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

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

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

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

### Основы стереохимии

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

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R,S-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана-Ингольда-Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э. Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. *Мезо*-формы. *Эритро*- и *трео*-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

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

### 2. Алканы

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

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

### 3. Алкены

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

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение ( $Ad_E$ ). Общее представление о механизме реакций,  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие  $Ad_E$ -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Метатезис алкенов. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические

гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру ( $\text{KMnO}_4$ ) и Криге ( $\text{OsO}_4$ ). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$  и тетрагалогенметанов к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные  $\pi$ -орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

#### 4. Алкины

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.

Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов.  $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.

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

#### 5. Алкадиены

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

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.

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

Строение аллена, реакции присоединения к алленам.

#### 6. Алициклические соединения

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

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Н.Я. Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации). Трансанулярные реакции в средних циклах.

Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения: адамантан, кубан, призман, тетраэдран.

## 7. Арены

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

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

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

## 8. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

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

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

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

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

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

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

### 9. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

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

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

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

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

### 10. Галогенпроизводные углеводородов

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

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

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

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции  $S_N1$ -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость  $S_N1$  процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

### 11. Реакции элиминирования

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

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



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

Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.

## 12. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале С-Н кислотности углеводородов. Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение В. Шленка). Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям.

## 13. Гидроксипроизводные углеводородов

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

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

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

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

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

## 14. Простые эфиры

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.

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

Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

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

## 15. Альдегиды и кетоны

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

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

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

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

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

Алкилирование и ацилирование енаминов.

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

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН<sub>2</sub>-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции)

$\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

Восстановление  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений.

## 16. Карбоновые кислоты и их производные

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

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

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

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

*Ангидриды.* Методы получения: дегидратация кислот с помощью  $P_2O_5$  и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.

*Кетен.* Получение и свойства.

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

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 1,3-кетокислот и 1,3-дикетонов, амбидентный характер енолят-иона.

*Амиды.* Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А. Гофмана, Т. Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

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

Производные угольной кислоты:

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

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

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

$\alpha,\beta$ -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация  $\beta$ -оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот.

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



Фумаровая и малеиновая кислоты.

Ацетилендикарбоновая кислота.

### 17. Хиноны

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

### 18. Нитросоединения

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

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда.

### 19. Амины

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

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга).

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

### 20. Диазосоединения

Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир,  $\alpha$ -дiazокарбонильные соединения.

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

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

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

### 21. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов, номенклатура.

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

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

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

### 22. Физические и физико-химические методы исследования в органической химии.

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.

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

Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.

Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

### Литература

#### Основная

- Шабаров Ю.С.* Органическая химия. М.: Химия. - 1994. - Т.1,2.  
*Терней А.* Современная органическая химия. М.: Мир. - 1981. - Т.1,2.  
*Робертс Дж., Кассерио М.* Основы органической химии. М.: Мир. - 1978. - Т.1,2.  
 Органикум. М.: Мир. - 1992. - Т. 1,2.  
*Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир. - 1974.  
*Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н.* Начала органической химии. М.: Мир. -1974. - Т.1,2.  
*Нейланд О.Я.,* Органическая химия. М.: Высшая школа. - 1990.

*Дополнительная*

- Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия. - 1991.
- Керри Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии. М.: Химия. -1981.
- Марч Дж.* Органическая химия М.: Мир. - 1987-1988. - Т.1-4.
- Рейнгард В., Хофман В.* Механизмы химических реакций. М.: Химия. - 1979.
- Казицына Л.А.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Изд. МГУ. - 1974.
- Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М. Мир. БИНОРМ. Лаборатория знаний. 2006. С. 412.
- Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. М. Мир. БИНОРМ. Лаборатория знаний. 2011. 560 с.