

РАЗРАБОТАНА
Кафедрой
органической и фармацевтической
химии

05.03. 2015 г., протокол № 7

УТВЕРЖДЕНА
Ученым советом
Химического факультета

12.03.2015г., протокол №8

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

Направление подготовки

04.06.01 Химические науки

Профиль подготовки

Органическая химия

Астрахань – 2015 г.

Пояснительная записка

Общие положения. В аспирантуру на конкурсной основе принимаются лица, имеющие высшее профессиональное образование и достижения в научной работе.

Прием в аспирантуру проводится на бюджетной и договорной (платной) основе. Количество бюджетных мест определяется контрольными цифрами приема, устанавливаемыми Министерством образования и науки РФ, прием на договорной основе проводится на места сверх установленного плана.

Обучение в аспирантуре по профилю подготовки 02.00.03 «органическая химия» осуществляется на очной и заочной форме. Срок обучения в очной аспирантуре 4 года, в заочной – 5 лет. Лица, ранее прошедшие полный курс обучения в аспирантуре, не имеют права вторичного обучения в аспирантуре за счет средств бюджета.

Поступающие в аспирантуру сдают следующие экзамены в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования:

- ~ вступительный экзамен по иностранному языку.
- ~ вступительный экзамен по философии.
- ~ вступительный экзамен по специальной дисциплине.

Требования к уровню подготовки соискателя: глубокое владение материалом дисциплины «Органическая химия» на современном уровне, умение самостоятельно решать теоретические и практические задачи.

Целью вступительного экзамена по специальной дисциплине является определение подготовленности поступающего к выполнению научно-исследовательской деятельности.

Критерии оценки ответов при проведении вступительных испытаний в аспирантуру: билеты вступительного экзамена содержат по 2(3) вопроса по специальности. Результаты оцениваются по 5-балльной шкале.

Критерии оценки

При оценивании ответов используются следующие критерии оценки:

5 «отлично»	-дается комплексная оценка предложенной ситуации; -демонстрируются глубокие знания теоретического материала и умение их применять; - последовательное, правильное выполнение всех заданий; -умение обоснованно излагать свои мысли, делать необходимые выводы.
4 «хорошо»	-дается комплексная оценка предложенной ситуации; -демонстрируются глубокие знания теоретического материала и умение их применять; - последовательное, правильное выполнение всех заданий; -возможны единичные ошибки, исправляемые самим студентом после замечания преподавателя; -умение обоснованно излагать свои мысли, делать необходимые

	ВЫВОДЫ.
3 «удовлетворительно»	-затруднения с комплексной оценкой предложенной ситуации; -неполное теоретическое обоснование, требующее наводящих вопросов преподавателя; -выполнение заданий при подсказке преподавателя; - затруднения в формулировке выводов.
2 «неудовлетворительно»	-неправильная оценка предложенной ситуации; -отсутствие теоретического обоснования выполнения заданий.

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру
по ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ.

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы. Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры.

Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах. Трео-, эритро-номенклатура как способ отображения относительной конфигурации диастереомеров с двумя асимметрическими атомами. Энантиомеры с осью хиральности на примере алленов и дифеновых кислот. Плоскостная хиральность на примере пара-циклофанов. Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Пространственный аспект протекания органических реакций: диастереоселективные и энантиоселективные реакции. Энантиомерный избыток как количественная характеристика энантиоселективности процесса.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих π -связи. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Возможности ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей С-Н, нехарактеричность колебаний связей С-С; алкены – характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания С=C от различных факторов; алкины, ароматические соединения – характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания С-Н; карбонильные соединения – характеристические частоты, влияние сопряжения связей С=О с другими кратными связями.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Ядерные зеемановские уровни, их населенности, условие резонанса, макроскопическое намагничивание. Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развертки и в импульсном режиме.

Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Прямое и косвенное спин-спиновое взаимодействие. Релаксация, времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Относительные интенсивности сигналов.

Шкала химических сдвигов ^1H в органических соединениях. Химические сдвиги ^{13}C для органических молекул. Влияние физических факторов на экранирование ядер: диамагнитный и парамагнитный вклады в константу экранирования, влияние магнитной анизотропии, эффект кольцевого тока, влияние электрического поля и межмолекулярных взаимодействий, изотопные эффекты.

Химические сдвиги и строение молекул. Характеристичность химических сдвигов, эмпирические правила их оценки по аддитивным схемам.

Химическая и магнитная эквивалентность ядер, симметрия и хиральность – их проявления в спектрах ЯМР. Выявление гомотопных, энантиотопных и диастереотопных групп по спектрам ЯМР. Константы косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^nJ_{\text{HH}}$ и строение молекул. Спектры ЯМР первого порядка. Спиновые системы AX, AX₂, AX_n, AMX. Простые правила мультиплетности.

Спектры ЯМР с магнитно неэквивалентными ядрами AA^1XX^1 и AA^1MM^1X . Отклонения от правил первого порядка для сильно связанных систем. Спектры АВ и АВХ. Спин-спиновое взаимодействие 1H с другими ядрами. Относительный знак КССВ.

Геминальные $^2J_{HH}$, вицинальные $^3J_{HH}$ и дальние КССВ константы Н-С-Н. Зависимость вицинальных КССВ от двугранного угла (кривая Карплуса) и ее использование в конформационном анализе. Константы ССВ $^{13}C-^1H$.

Двойной гомоядерный и гетероядерный резонанс. Эффекты тотального магнитного резонанса (спиновая развязка) в спектрах ЯМР- 1H и ЯМР- $^{13}C-\{^1H\}$. Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Особенности гомо- и гетероядерных систем. Факторы увеличения интенсивностей сигналов. Применения ЯЭО для изучения строения и корректного отнесения сигналов.

Химически индуцируемая динамическая поляризация ядер (ХИДПЯ). Особенности применения ХИДПЯ для изучения механизма гомогенного гидрирования алкенов и алкинов. Динамическая спектроскопия ЯМР. Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей С-С и "частично двойных" связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен.

Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия.

Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

2. АЛКАНЫ.

Природа С-С и С-Н связей, sp^3 -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана. Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

Поведение алканов в суперкислой среде, ион метония. Ионные реакции алканов: дейтериеводородный обмен и галогенирование в суперкислой среде.

3. АЛКЕНЫ.

Природа двойной углерод-углеродной связи, sp^2 -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термоллизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев). Методы регио- и стереоселективного создания C=C связи на базе илидов фосфора (методы Виттига и Уэдсворта-Хорнера-Эммонса). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Стереоселективное восстановление алкинов. Восстановление карбонильных соединений по Мак-Мурри.

Гетерогенное гидрирование, катализаторы процесса (металлы, оксиды, смешанные оксиды). Формы катализаторов: мелкодисперсные металлы (черни, катализатор Ренея), коллоидные системы (никель P1 и P2), нанесенные катализаторы. Гидрирование при высоком и низком давлении. Зависимость скорости и стереохимии процесса гидрирования от природы катализатора и строения субстрата. Селективность гидрирования. Понятие о гаптофильности.

Побочные реакции в процессе гидрирования C=C-связей: гидрогенолиз простых связей C-N, C-O, C-Cl. Использование гидрогенолиза в синтетических целях. Каталитические яды.

Гомогенное гидрирование алкенов. Катализаторы и механизм процесса. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты (дисиабил- и тексилбораны, 9-BBN). Обратимость гидроборирования, изомеризация алкильных групп. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп в молекуле.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Образование "мостиковых" интермедиатов. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение. Гидроксимеркурирование алкенов как метод синтеза спиртов (механизм и стереохимия).

син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм *син*-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перкислотами. Эпоксидирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, м-хлорнадбензойная (MCPBA) кислоты, диоксираны. Понятие об энантиоселективном эпоксидировании трет.-бутилгидропероксидом в присутствии титанового темплата (Шарплесс). Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Каталитическое окисление этилена в ацетальдегид (Вакер-процесс). Реакции гидроформилирования алкенов. Понятие о метатезисе алкенов.

Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции.

Карбены - частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерирования карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц к алкенам. Стереохимия присоединения. Понятие о карбеноидах. Присоединение карбеноидов к С=С связи. Каталитическая полимеризация алкенов на катализаторах Циглера-Натта.

4. АЛКАДИЕНЫ.

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. π -МО 1,3-бутадиена. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам. Особенности химических свойств 1,4-диенов, 1,5-диенов (перегруппировка Коупа).

Понятие о синхронном процессе и перициклических реакциях. Концепция сохранения орбитальной симметрии и теория граничных орбиталей. Понятие о ВЗМО и НСМО реагента и симметрия этих орбиталей. Классификация МО по числу узлов: топология Хюккеля и Мебиуса. Орбитальный контроль в электроциклических реакциях замыкания и раскрытия цикла, инициируемых термически и фотохимически. Стереохимические правила для электроциклических реакций. Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера как одна из “мощных реакций” ([4+2]-циклоприсоединение) для создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. о-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Региоселективность циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Региоселективность гетеро-реакции. Понятие о еновой реакции Альдера.

Полимеризация алкенов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

Алены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

5. АЛКИНЫ.

Природа тройной связи, sp-гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление

алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами (Соногашира).

Циклоолигомеризация алкинов.

6. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ, НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (S_N1 - и S_N2 -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в S_N1 - и S_N2 -процессах.

Реакции нуклеофильного замещения S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия S_N2 -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в S_N2 -процессах. Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость S_N1 -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в S_N1 -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Внутримолекулярная радикальная циклизация алкенил- и алкенилгалогенидов под действием трибутиллолово-гидрида.

7. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Использование магния Рике для синтеза магнийорганических соединений. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода

органических субстратов на литий (реакция металлирования). Шкала C-N -кислотности углеводородов.

Строение литийорганических соединений: кластеры. Строение магнийорганических соединений. Равновесие Шленка.

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами.

Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу и бифенилов по Ульману.

Медьорганические реагенты в синтезе. Получение литий-диалкилкупратов. Их строение. Купраты низшего порядка: гомокупраты Гилмана, гетерокупраты. Купраты высшего порядка: цианокупраты. Реакция литий-диалкилкупратов с альдегидами. Реакции с галогенопроизводными различных типов, 1,1-дигалогенидами, ацилгалогенидами, оксиранами, α, β -непредельными альдегидами и кетонами.

Стереоселективность сочетания с 1-алкенилгалогенидами. Смешанные купраты типа $[\text{R}^1\text{R}^2\text{Cu}]\text{Li}$ на основе алкилацетиленидов, алкоксидов и тиолятов меди. Их получение и использование в синтезе. Реакции кросс-сочетания магний-, цинк-, олово- и борорганических соединений с органогалогенидами, катализируемые комплексами палладия (Хараш, Негиши, Стилле, Сузуки). Окислительное присоединение - восстановительное элиминирование как элементарные акты в реакциях кросс-сочетания. Сочетание арилоидов с терминальными алкинами (Соногашира).

8. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе. Перегруппировка триалкиловых эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфоновых кислот (Арбузов) как последовательность двух реакций нуклеофильного замещения.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Методы Моффетта (дициклогексилкарбодиимид) и Сверна (трифторуксусный ангидрид). Синтез ароматических альдегидов из бензилгалогенидов через четвертичные аммониевые соли (Соммле).

Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вициальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

Синтез краун-эфиров, их применение в органическом синтезе.

Оксираны. Методы их получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

Тиолы. Получение и важнейшие свойства: кислотность, нуклеофильность, отношение к окислителям. Тиоэфиры, получение солей сульфония. Илиды серы и их реакция с альдегидами (Кори-Чайковский).

9. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ.

Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Конкуренция E1 и S_N1, E2 и S_N2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

10. АРОМАТИЧНОСТЬ. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензопроизводные. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентаденилия.

Ароматические катионы и анионы C₃-C₉ и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Бёрчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ.

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о π и σ -комплексах. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Постулат Хэммонда. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфорирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Производные поливалентного иода. Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

12. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ.

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения. Механизм присоединения-отщепления (S_NAr). Примеры S_NAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование S_NAr реакций в органическом синтезе.

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

$S_{Ar}1$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония. Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи.

13. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных

карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида (Вакер-процесс) и формальдегида. Ацилирование и формилирование аренов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Альтернирование донорных и акцепторных атомов в алифатической цепи (Зеебах). Обращение полярности карбонильного атома углерода (концепция Umpolung). Неустойчивость ацил-анионов. Бензоиновая конденсация, использование литиевых солей 1,3-дитианов и присоединение альдегидов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям (Штеттер) для реализации Umpolung. Применение 1,3-дитианов для синтеза альдегидов и кетонов. Ацетиленид-ион как синтетический эквивалент ацил-аниона (реакция Кучерова).

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком(уротропин), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации хиральных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алколюлятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов (Сторк) и α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов. Строение енолятов (олигомерные структуры). Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления.

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (О- и С-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между α,β - и β,γ -енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Нитрозирование кетонов и реакция с диоксидом селена.

Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм и стереохимия реакции. Методы получения илидов фосфора. Реакция Уэдсворта-Хорнера-Эммонса на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм).

Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкоксиалюмогидриды. Хемоселективность восстановления алкокси-гидридами алюминия. Понятие о супергидридах (гидриды бора): L- и LS-селектриды как стереоселективные восстановители.

Окисление карбонильных соединений. Аутоокисление. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакции.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции.

Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Региоселективное получение литиевых енолятов (применение пространственно затрудненных оснований) и их использование в направленной альдольной конденсации. Конденсация силиловых эфиров енолов с альдегидами и кетонами (Мукайма). Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с “активной метиленовой группой” (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).

α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Эпоксидирование α,β -непредельных кетонов по связи C=C.

Сопряженное присоединение енолятов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Выбор оптимальной комбинации реагентов. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение β -хлоркетонов и оснований Манниха. Енамины в реакциях аннелирования. Spiro-аннелирование через эпоксиды (с помощью илидов серы).

14. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей. Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -йодидов по Хунсдиккеру, Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов). Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголят ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетены. Получение, свойства и применение в качестве ацилирующих агентов. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного цианид-иона (использование межфазного катализа). Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магний- и литийорганическими соединениями.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Применение триметилхлорсилана. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Синтез и свойства органических производных угольной кислоты – эфиров, хлорэфиров, карбаматов. Гуанидин, его основность. Ксантогенаты. Гетерокумулены: изоцианаты (получение), карбодиимиды. Их свойства и использование в синтезе. Синтез изоцианатов.

Двухосновные карбоновые кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилирование малоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Декарбоксилирование производных малонового эфира в присутствии нуклеофильного катализатора (метод Крапчо). Ангидрид янтарной кислоты и его конденсация с ароматическими альдегидами (Перкин). Сукцинимид, N-бромсукцинимид, его применение в синтезе. Адипиновая кислота, ее практическое применение (наylon). Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман). Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних циклов и макроциклов.

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

α,β -Ненасыщенные двухосновные кислоты, методы их синтеза: дегидратация β -гидроксикислот, конденсации Перкина (синтез коричных кислот) и Кневенагеля, реакция Витига. Свойства α,β -ненасыщенные двухосновных кислот: реакции присоединения по двойной связи $C=C$ (включая реакцию Михаэля), изомеризация малеиновой и фумаровой кислот. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (перманганат).

Бromo- и иодолактонизация непредельных карбоновых кислот в присутствии основания.

Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир как диенофилы.

15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ.

Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия).

СН-Кислотность и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины. Нитроновые кислоты и применение их солей в конденсации с альдегидами (Анри). Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

16. АМИНЫ.

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциус). Восстановительное аминирование кетонов, в том числе по Лейкарту (взаимодействие кетонов с формиатом аммония).

Амины как основания. Сравнение основных свойств 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). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

17. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ.

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

Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор, бром, иод, и водород. Синтез биариллов по Гомбергу. Синтез металлоорганических соединений (Несмеянов).

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

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

Диазометан, его строение (структурное родство с N_2O). Получение из N-нитрозо-N-метилмочевины. Реакция с HO-кислотами, кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот. Реакция Арндта-Айстерта, перегруппировка диазокетонов (Вольф).

19. ФЕНОЛЫ.

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как НО-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и О-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталейны: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид). Превращение аллиловых эфиров фенолов в аллилфенолы как пример термической [3,3]-сигматропной перегруппировки (Кляйзен).

Понятие о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Окисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

Химические свойства хинонов: реакции 1,4-присоединения, взаимодействие с гидроксиламином, фотохимическое ацилирование. Хингидрон как пример донорно-акцепторного комплекса (комплекс "с переносом заряда"). Семихинон. Использование тетрахлорбензохинона (хлоранила) и 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (DDQ) в качестве окислителей и дегидрирующих реагентов.

20. ЦИКЛОАЛКАНЫ (АЛИЦИКЛЫ) И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.

Классификация алициклов. Энергия напряжения в алициклах и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах (угловое, торсионное, трансаннулярное) и подразделение алициклов на малые, средние и макроциклы.

Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Конформационная подвижность циклопентана (псевдовращение).

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана (кресловидная и твист-форма). Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана.

Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность: реакции замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.

Конформационные особенности циклогексана.

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 (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация 1,3-бутадиена).

Бициклические соединения на примерах цис- и транс-декалинов. Полициклические соединения, спираны. Запрет Бредта для мостиковых систем (типа

норборнена). Понятие о каркасных углеводородах на примерах адамантана, кубана, тетраэдрана. Понятие о катенанах и ротаксанах.

21. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнопп).

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Индол. Синтез производных индола из арилгидразинов и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование, аминометилирование по Манниху. Образование металлических производных (индол-натрий и индол-магнийгалогениды). Гидроксииндолы в природе. Индиго.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Хинолин как основание. Взаимодействие хинолина с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в хинолине: нитрование, сульфирование и галогенирование.

Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия, гидроксидом калия и фениллитием.

Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и –хинолинов. Протонная подвижность атомов водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и –хинолинов. 2-Метилпиридины и –хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

22. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза.

Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и –фуранозы. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Понятие о циклических

олигосахаридах на примере циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов.

Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Терпены, терпеноиды. Понятие об основных этапах биосинтеза. Участие КоА и АТФ.

Стероиды как производные пергидроциклопентанофенантрена. Андрогены (C_{19}), эстрогены (C_{18}), гормоны коры надпочечников (C_{21} глюко- и минералокортикоиды). Понятие о различиях в их строении и функции в организме (без точных формул).

23. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

Защита С-Н-связей в алкинах, ее применение в синтезах ди- и полиинов (Глазер, Кадью-Ходкевич). Синтезы на основе 3-бромпропиоловой кислоты.

Защита спиртовой НО-группы. Защитные группы: бензильная, п-метоксибензильная, тритильная, ди(п-метокси)тритильная, триметилсилильная, трет-бутилдиметилсилильная, тетрагидропиранильная, 4-метокси-5,6-дигидропиранильная, 3-бензоилпропионильная.

Защита НО-группы в гликолях: изопропилиденная, бензилиденная, этилиденная защитные группы. Циклические карбонаты. Защита НО-группы в фенолах: метиловые, трет-бутиловые, тетрагидропираниловые, фенацетиловые, триметилсилиловые эфиры фенолов. Метилendiокси-защитная группа для двухатомных фенолов.

Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Селективная защита одной из неравноценных карбонильных групп в молекуле.

Защита карбоксильной группы: бензиловые и п-метоксибензиловые эфиры.

Защита аминогруппы. Защитные группы: ацетильная, фталоильная, сукциноильная, бензилоксикарбонильная, трет-бутилоксикарбонильная (Вос). Применение бензолсульфохлорида и бензальдегида для защиты аминогруппы и ее модификации.

Защита тиольной группы (бензильная, п-метоксибензильная).

Понятие о фотоудаляемых защитных группах на примере 1-(2-нитрофенил)этандиола-1,2.

Условия введения и удаления защитных групп, устойчивость их к действию различных реагентов (кислот, оснований, окислителей, восстановителей и др.). Стратегия использования защитных групп: принципы ортогональной стабильности и модулированной лабильности.

24. ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Реферативные журналы: РЖ Химия, Chemical Abstracts. Расположение информации в этих журналах, указатели. Методика поиска нужной информации.

Справочник по методам синтеза и свойствам органических соединений “Beilstein”. Принципы расположения материала в справочнике. Методика поиска нужной информации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

а) основная литература:

1. Реутов О. А. Органическая химия : учебник : в 4 ч. / О. А. Реутов. – М. : Бинوم. Лаборатория знаний, 2004 – 2005.
2. Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958 – 2008 гг.) / отв. ред. В.Н. Парман. – Новосибирск: Офсет, 2009. – 872 с.
3. Практикум по органической химии, под ред. Н.С. Зефирова: учебник для высшей школы. – Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний., 2010, 568 с.
4. Смит В. А. Основы современного органического синтеза / В. А. Смит, А.Д. Дильман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
5. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. – Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, 359 с.
6. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями: учебник для высшей школы. В 2-х ч., под ред. Н.С. Зефирова. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, ч.1, 255 с., ч. 2, 714 с.
7. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2007.
8. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2009.

б) дополнительная литература:

1. Ли, Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж.Дж. Ли. ; пер. с англ. В. М. Демьянович. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. - 456 с.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1.
3. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1976.
4. Дж. Марч. Органическая химия. Т. 1-4. М.: Мир. 1987.
5. Великородов А.В. Стереохимия. Стереоселективный синтез: учебно-метод. пос. – Астрахань: ИД «Астраханский университет», 2012. – 122 с.
6. Великородов А.В. Органический синтез: учебное пос. (гриф УМО РАЕ). – Астрахань: ИД «Астраханский университет», 2014. – 349 с.

в) программное обеспечение: Chem Office 7.0 2002, ISISTM/Draw 2/4 2001 и Интернет-ресурсы: <http://asu.edu.ru/>, www.chem.msu.ru/rus, <http://www.edu.ru/> (Российский образовательный портал).

ВОПРОСЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН В АСПИРАНТУРУ
Профиль подготовки 02.00.03 – Органическая химия

1. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова, основные принципы квантовой органической химии. Типы гибридизации атома углерода, возможные степени окисления. Валентность.
2. Основные типы связей в органических соединениях и их характеристики: длина, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации, электроотрицательность, валентные углы. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Классификация реагентов и реакций.
3. Механизмы взаимного влияния атомов. Межмолекулярные электронные взаимодействия. Внутримолекулярные электронные взаимодействия. Индуктивный и мезомерный эффекты. Сопряженные системы особенности строения. Гиперконъюгация. Пространственные эффекты: пространственные затруднения, напряжение, эффект сближения.
4. Ароматичность. Аннулены ароматические и неароматические. Круг Фроста. Критерии ароматичности: квантово-химический (сравнение расчетных величин энергии делокализации), энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.
5. Реакции нуклеофильного замещения. Механизмы S_N1 и S_N2 и параллельные реакции отщепления $E1$ и $E2$, $E1cB$. Зависимость протекания реакции по тому или иному механизму от строения углеродного радикала, уходящей группы, действия нуклеофильного реагента и растворителя, Взаимодействие с водой, щелочами, спиртами, аминами, солями кислот и др.
6. Теория кислот и оснований. Теория Бренстеда-Лоури. Константы ионизации кислот и оснований, понятие о сопряженных кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Понятие о нуклеофильности и основности. «Жесткие» и «мягкие» кислоты и основания, принцип Пирсона, влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений.
7. Структурная и пространственная изомерия. Оптическая изомерия. Работы Л. Пастера, Вант-Гоффа. Асимметрия (хиральность) молекул. Глицериновый альдегид, проекционные свойства. Относительная конфигурация (D и L-ряды), рацематы, физико-химические свойства изомеров. Абсолютная конфигурация. Система Кана-Ингольда-Прелога (R-,S-система), правило старшинства. Соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода.
8. Конформации, конформеры, проекции Ньюмена, энергия стабилизации. Конформация низших и высших алканов. Геометрическая изомерия (цис-, транс- и Z, E- номенклатура). Определение порядка старшинства (правило Кана – Ингольда – Прелонга).
9. Таутомерия (динамическая изомерия) и двойственная реакционная способность органических соединений. Виды таутомерных превращений (конкретные примеры).

10. Реакции окисления в органическом синтезе. Окисление без разрыва σ -связи в условиях применения различных окислителей и катализаторов. Изменение степени окисления атома углерода. Окисление с разрывом σ -связи.
11. Реакции восстановления в органическом синтезе.
12. Реакции присоединения. Электрофильный механизм, роль катализаторов, устойчивость π -комплекса и карбокатионов. Правило Марковникова. Реакции гидрирования, гидрогалогенирования, галогенирования, гидратации. Исключения из правила Марковникова, реакция гидрогалогенирования (радикальный механизм).
13. Реакции ароматического электрофильного замещения. Образование и устойчивость π и σ -комплексов. Особенности протекания реакций замещения у гомологов бензола (статический и динамический факторы), взаимное влияние алкильных групп и ароматического кольца, примеры реакций. Роль катализаторов. Влияние электронной природы заместителя на ориентацию и скорость реакции. Согласованная и несогласованная ориентации нескольких заместителей в ароматическом кольце.
14. Реакции ароматического нуклеофильного замещения S_NAr (для активированных электроноакцепторными заместителями), ариновый механизм (для неактивированных аренов), S_N1 механизм для солей арилдиазония.
15. Реакции конденсации в органическом синтезе. Щелочной и кислотный катализ. Зависимость условий проведения конденсации от строения карбонильных и метиленовых компонентов. Реакции полимеризации, их особенности.
16. Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.
17. Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов, их энергетические характеристики. Понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.
18. Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.
19. Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.
20. Алканы. Химические свойства, реакции замещения. Радикальный механизм, его особенности, устойчивость углеводородных радикалов. Реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирования, окисления. Реакция расщепления. Крекинг, пиролиз, особенности их протекания, значение. Методы получения алканов.
21. Алкены. Химические свойства, реакции присоединения. Электрофильный механизм, роль катализаторов, устойчивость π -комплекса и карбокатионов. Правило Марковникова и его объяснение с позиций статического и динамического подходов, исключения из правила Марковникова. Эффект Хараши (радикальный механизм). Реакции полимеризации. Реакции окисления алкенов. Методы получения алкенов.

22. Электронное строение малых циклов. Теория напряжения Байера. Особый вид (банановая). Циклогексан. Конформационная изомерия. Аксиальные и экваториальные связи в конформации кресла.
23. Электронное строение сопряженных диенов, мезомерный эффект, предельные структуры. Механизм электрофильного присоединения к бутадиену и изопрену (кинетический и термодинамический факторы, примеры реакций). Реакция Дильса-Альдера и ее применение в органическом синтезе. Особенности строения натурального и синтетического каучука. Получение и применение синтетического каучука и резины.
24. Третье валентное состояние атома углерода, электронное строение алкинов. Химические свойства. Реакции присоединения, нуклеофильный, электрофильный, радикальный механизмы (примеры реакций). Реакция Кучерова. Правило Эльтекова. Реакции замещения, проявление кислотных свойств, сравнение их силы в ряду алканов, алкенов, алкинов. Методы получения алкинов.
25. Соединения дифенил и трифенилметанового ряда. Синтезы дифенилметана, трифенилметана и их производных. Красители трифенилметанового ряда. Электронное строение соединений и причина изменения окраски в кислой, нейтральной и щелочной среде. Основные химические свойства.
26. Соединения с конденсированными бензольными кольцами (нафталин, антрацен). Электронное строение нафталина, антрацена, предельные структуры, длины связей, энергия стабилизации молекулы, индексы свободных валентностей, ароматичность. Химические свойства. Реакции замещения электрофильный и нуклеофильный механизмы. Правила ориентации в ядре нафталина. Реакции окисления. Нафтолы, нафтохиноны, антрахинон. Получение и особенности химического поведения. Применение.
27. Электронное строение галогеналканов. Сравнительный анализ характеристик σ -связей. Углерод-галоген (фтор, хлор, бром, иод), их реакционная активность. Действие индуктивного эффекта. Виды изомерии. Взаимодействие с водой, щелочами, спиртами, аминами, солями кислот и др. Взаимодействие галогеналканов с металлами (получение реактива Гриньяра). Применение металлоорганических соединений для синтеза алканов, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.
28. Непредельные алкилгалогениды. Электронное строение галогенвинила и галогеналлила. Особенности протекания реакций по связям углерод-галоген и по кратной углерод-углеродной связи. Галогенпроизводные ароматического ряда. Электронное строение хлорбензола. Ориентирующее действие галогенов, статистические и динамические эффекты в реакциях электрофильного замещения. Нуклеофильное замещение атома галогена (механизмы S_N2 и элиминирование - присоединение).
29. Электронное строение предельных и непредельных спиртов. Образование водородных связей. Атомность спиртов. Химические свойства. Кислотно-основные свойства спиртов. Реакции замещения гидроксигруппы, нуклеофильный механизм, возможные побочные реакции, участие

катализаторов. Окисление спиртов. Сравнение реакционной способности первичных, вторичных и третичных спиртов. Двух- и трехатомные спирты. Сравнение кислотно-основных свойств. Эфиры простые и сложные, их химические свойства. Способы получения спиртов.

30. Ароматические спирты и фенолы. Электронное строение и химические свойства. Изменение кислотно-основных свойств в зависимости от природы заместителя и его расположения в ароматическом кольце. Реакции электрофильного замещения по бензольному ядру. Особенности протекания реакций нитрования, галогенирования, сульфирования, алкилирования, окисления. Реакции поликонденсации. Двух- и трехатомные фенолы. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру – Тиману. Способы получения фенолов.
31. Электронное строение альдегидов и кетонов. Влияние карбонила на подвижность водородного атома, енолизация. Кислотность и основность карбонильных соединений. Химические свойства. Реакции присоединения, нуклеофильный механизм, кислотный катализ. Особенности протекания реакций с синильной кислотой, с гидросульфитом натрия, со спиртами, с аммиаком и его производными. Реакции конденсации. Щелочный и кислотный катализ. Зависимость условий проведения конденсации от строения карбонильных и метиленовых компонентов.
32. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов в реакциях окисления и восстановления. Взаимодействие с ионами серебра, меди, реакции Каницаро, Тищенко (механизм аутооксидации, роль катализаторов). Влияние карбонильной группы на реакционную способность ароматического кольца и ее ориентирующее действие в реакциях электрофильного замещения (статический и динамический факторы). Методы получения карбонильных соединений.
33. Электронное строение карбоксильной группы. Кислотные свойства, константы ионизации, влияние углеродного радикала на проявление кислотных свойств. Реакции нуклеофильного замещения, механизм щелочной и кислотный катализ, возможные побочные реакции, влияние строения субстрата и реагента. Влияние карбоксильной группы на свойства углеродного радикала. Реакция галогенирования (Хелля-Фольгарда-Зелинского) в алифатических кислотах. Методы синтеза карбоновых кислот.
34. Функциональные производные карбоновых кислот (ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры, амиды). Сравнение реакционной способности производных карбоновых кислот в реакциях нуклеофильного замещения (направление и сила индуктивного и мезомерного эффекта). Реакции гидролиза, аммонолиза, алкоголиза, ацидолиза. Подвижность α -водородного атома, активность производных кислот как СН кислот.
35. Дикарбоновые кислоты. Взаимное влияние карбоксильных групп, сравнение констант ионизации щавелевой, молоновой, янтарной и глутаровой кислот. Реакции по карбоксильной группе. Особые свойства кислот (отношение к

- нагреванию различных кислот). Малоновый эфир. Электронное строение, сила СН-кислоты. Синтез моно- и дикарбоновых кислот на основе малонового эфира.
36. Оксикарбоновые кислоты. Электронное строение и химические свойства. Реакции по спиртовому гидроксилу и карбоксильной группе, влияние гидроксильной группы в α -, β -, γ -положениях на кислотные свойства. Особые свойства. Расщепление при действии концентрированной серной кислоты и отношение α -, β -, γ -, δ -оксикислот к нагреванию.
37. Оксокислоты. Глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная кислоты). Влияние карбонильной группы на кислотные свойства, константы ионизации. Реакции по карбонильной и карбоксильной группам. Ацетоуксусный эфир. Таутомерия, механизм таутомерного превращения, предельные структуры и мезоформы. Выделение енольной и кетонной форм и их свойств. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира, кетонное и кислотное расщепление.
38. Аминокислоты. Синтез альфа-, β -, γ -аминокислот. Амфотерность. Образование биполярных ионов и внутренних комплексных солей. Реакции, идущие по амино- и карбоксильной группировкам. Различное поведение при нагревании α -, β -, γ -аминокислот. Лактам-лактимная таутомерия. Оптическая активность альфа-аминокислот, их биологическая роль.
39. Классификация углеводов. Моносахариды. Изомерия. Кольчато-цепная таутомерия, образование пиранозного и фуранозного цикла. Полуацетальный гидроксил, аномерия (альфа, бета-формулы), мутаротация, ее механизм. Оптическая изомерия, структурные и проекционные формулы, антиподы, диастереоизомеры. D и L-ряды. Абсолютная конфигурация (R, S-системы). Биологическая активность. Конформационная изомерия пиранозного цикла. Химические свойства моносахаридов.
40. Дисахариды и полисахариды. Два типа дисахаридов: восстанавливающие (гликозидо-глюкоза) – мальтоза, лактоза, целлобиоза и невосстанавливающие (гликозидо-гликозиды) – трегалоза, сахароза. Отличие химических свойств восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов. Реакции по карбонильной и гидроксильной группам. Мутаротация дисахаридов, инверсия и реверсия у сахарозы. Природные биополимеры (крахмал и целлюлоза). Сходства и различие в строении и свойствах. Гидролиз. Применение крахмала и целлюлозы, их переработка.
41. Электронное строение аммиака и аминов. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных, третичных аминов и амидов карбоновых кислот, ароматических аминов. Реакции алкилирования и ацилирования аминов. Четвертичные соли, гидроокиси аминов. Реакции электрофильного замещения по бензольному кольцу. Механизм реакции (статический и динамический факторы). Особенности протекания реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования. Способы получения аминов.
42. Ароматические диазо- и азосоединения. Реакции первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Особенности протекания реакции у алифатических и ароматических аминов. Механизм реакции диазотирования (диазотирующие агенты, строение субстрата, электронное строение

диазокатиона). Реакции солей диазония с выделением и без выделения азота. Азокрасители.

43. Нитро- и сульфосоединения алифатического и ароматического рядов. Электронное строение и химические свойства. Восстановление нитро- и сульфогрупп в щелочной и кислой среде. Проявление кислотных свойств. Реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу. Статический и динамический факторы. Реакции нуклеофильного замещения. Способы получения. Реакции нитрования и сульфирования, механизм, агенты, влияние строения субстрата на скорость реакции. Нитрование по боковой цепи у гомологов бензола, применение нитросоединений и сульфопроизводных аренов.
44. Пятичленные гетероциклы. Электронное строение в сравнении со строением бензола, фенола и анилина. Предельные структуры, дипольные моменты, ароматичность, критерии ароматичности. Квазиароматические свойства гетероциклов. Химические свойства пятичленных гетероциклических соединений.
45. Сравнение протекания реакции электрофильного замещения и присоединения у пиррола с анилином, у фурана с фенолом. Кислотные, основные свойства, их активность. Природные соединения, содержащие пиррольный цикл. Строение порфина и его ароматичность. Гемоглобин и хлорофилл, их строение и биологическая роль. Индол, триптофан и их производные. Индоксил, таутомерия. Кубовые красители.
46. Шестичленные гетероциклы. Электронное строение, предельные структуры, распределение электронной плотности, дипольные моменты и ароматичность. Химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, механизмы, статический и динамический факторы. Сравнение основных свойств пиридина, пиперидина, пиррола и анилина. Биологически активные вещества с пиридиновым ядром.
47. Пиран и его производные (α - и γ -пиран, α - и γ -пирон). Псевдоароматический характер гамма-пирона, особенности химического поведения. Бензо- γ -пирон (хромон), флавон. Понятие о пигментах цветов, фруктов и ягод (антоцианиды: пеларгонидин, цианидин, дельфинидин). Зависимость окраски антоцианидов от pH среды.
48. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Оксазол, тиазол, пиразол и имидазол. Электронное строение, граничная структура, ароматичность. Основные и кислотные свойства, реакции замещения и присоединения. Биологическое значение производных: витамины, пенициллин, норсульфазол, гистидин, гистамин, нуклеиновые кислоты и др.
49. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Диазины: пиридазин (1,2-диазин), пиримидин (1,3-диазин), пиразин (1,4-диазин). Электронное строение, граничные структуры, ароматичность. Основные свойства и реакции замещения, реакционная способность. Биологически активные производные пиримидина (витамины, нуклеиновые кислоты). Пиримидиновые основания: урацил (2,4-диокси-пиримидин), тимин (5-метил-2,4-диокси-пиримидин), цитозин (4-амино-2-окси-пиримидин). Лактим-лактазная таутомерия.

50.Пурин, ароматическая связь и ароматичность. Основные кислотные свойства, реакции замещения, взаимосвязь между пуриновыми основаниями (аденин-6-аминопурин, гуанин-2-амино-6-оксипуридин, ксантин-2,6-диоксипуридин, гипоксантин-6-оксипуридин) и мочевой кислотой (2,6,8-триоксипуридин), Понятие об алкалоидах. Кофеин (1,3,7-триметилксантин), теобромин (3,7-диметилксантан), теофиллин (1,3-диметилксантин).