

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К вступительным испытаниям по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре СамГТУ допускаются лица, имеющие образование не ниже высшего (специалитет или магистратура).

Прием осуществляется на конкурсной основе по результатам вступительных испытаний.

Программа вступительных испытаний по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.3. Органическая химия составлена на основании федеральных государственных образовательных стандартов по направлениям, соответствующим укрупненной группе направлений подготовки 04.00.00 Химия, и, охватывает базовые дисциплины подготовки специалистов и магистров по данным направлениям.

2. ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительные испытания призваны определить степень готовности поступающего к освоению основной образовательной программы аспирантуры по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительное испытание проводится в письменной форме в соответствии с установленным приемной комиссией СамГТУ расписанием.

Поступающему предлагается ответить письменно на вопросы и (или) решить задачи в соответствии с экзаменационными заданиями, которые охватывают содержание разделов и тем программы вступительных испытаний. Для подготовки ответа поступающие используют экзаменационные листы, которые впоследствии хранятся в их личном деле.

При приеме на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре результаты каждого вступительного испытания оцениваются **по пятибалльной шкале**.

Минимальное количество баллов для каждого направления подготовки, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания, составляет **3 балла**.

Шкала оценивания:

«**Отлично**» – выставляется, если поступающий представил развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета.

«**Хорошо**» – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета;

«**Удовлетворительно**» – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета, при этом некоторые ответы раскрыты не полностью;

«**Неудовлетворительно**» – выставляется, если при ответе поступающего основные вопросы билета не раскрыты.

4. ПЕРЕЧЕНЬ РАЗДЕЛОВ, ТЕМ И СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

РАЗДЕЛ 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1 Электронная теория строения органических соединений.

Классификация органических соединений и реакций, природа ковалентной связи

1. Основы электронной теории строения органических соединений. Понятие атомной и молекулярной орбитали. Квантовые числа, правило Гунда, принцип Паули. Правило октетов, формулы Льюиса. Резонансные структуры, правила их построения.

2. Типы химических связей. Ионная, ковалентная, семиполярная и водородная связи. Свойства ковалентной связи. Механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. Формулы Льюиса. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольное, ион-дипольное, дисперсионные. Гибридизация атомных орбиталей (sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация). Примеры. Атомно-молекулярные модели.

3. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Эффекты электронных смещений: индукционный эффект, мезомерный эффект. Примеры и ряды групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Эффект поля. Стерический (пространственный) эффект.

4. Классификация и номенклатура органических реакций (по направлению, механизму, молекулярности). По направлению. Без изменения углеродного скелета: реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки, окисления и восстановления. С изменением углеродного скелета: изомеризация, циклизация, раскрытие цикла, изменение размера цикла и длины углеродной цепи. Понятие механизма химической реакции, переходное состояние, энергия активации, интермедиат, лимитирующая стадия. Классификация реакций по механизму. Гомолитические и гетеролитические реакции (нуклеофильные и электрофильные реакции и реагенты). Понятие о промежуточных частицах: радикалы, карбокатионы, карбоанионы, катион- и анион-радикалы, карбены, нитрены. Их строение, устойчивость, реакционная способность. Понятие о перicyклических реакциях. Реакции одноэлектронного переноса.

5. Кислоты и основания. Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Теория Бренстеда. Константы кислотности pK_a и основности pK_b . Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, карбоновых кислот и аминов. Относительная сила OH-, NH-, SH- и CN-кислот. Теория Льюиса. Апротонные кислоты. Типы оснований в органической химии. Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Принцип ЖМКО (принцип Пирсона).

6. Способы изображения пространственного строения молекул: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры, барьер вращения. Заслоненная и заторможенная конформации. Конфигурация и ее отличие от конформации. Конформации этана, бутана. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекул этана и бутана. Асимметрический атом углерода. Понятие хиральности. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. R,S-Номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Порядок старшинства заместителей у хирального центра.

7. Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы Фишера. D,L-Номенклатура. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезоформы. Эпимеры. Способы разделения рацематов. Эритро- и трео-номенклатура. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода (соединения с центральной, аксиальной и планарной хиральностью, спиральность). Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. Цис-, транс-, Z, E- и син-, анти-номенклатуры.

1.2 Насыщенные или предельные углеводороды (парафины, алканы).

1. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Промышленные способы получения: из природных источников, крекинг, синтез Фишера-Тропша. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галогенпроизводных, протолиз реактивов Гриньяра, реакция Вюрца (механизм), анодный синтез Кольбе (механизм), декарбоксилирование карбоновых кислот. Физические свойства алканов.

2. Характеристика связей С-С и С-Н в алканах. Химические свойства. Реакции замещения: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование и сульфоокисление. Радикальный механизм реакций. Понятие о цепных реакциях. Селективность радикальных реакций. Полное и неполное окисление алканов. Распад первичных, вторичных и третичных гидроперекисей. Пиролиз и крекинг алканов (механизм). Дегидрирование, дегидроциклизация и изомеризация алканов. Понятие о реакциях электрофильного замещения в ряду алканов.

1.3 Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

1. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Способы получения олефинов: дегидрирование, пиролиз и крекинг алканов, дегидратация спиртов (механизм), дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (механизм). Правило Зайцева. Дегалогенирование виц-дигалогенпроизводных. Реакции Гофмана, Виттига, Хека, селективное восстановление алкинов.

2. Физические свойства олефинов. Природа двойной связи. Химические свойства алкенов. Реакции присоединения. Гидрирование алкенов. Правило Лебедева. Электрофильное присоединение (Ad_E). Правило Марковникова. Реакции с галогенами (механизм, стереохимия), галогеноводородами (би- и тримолекулярный механизм). Гидратация алкенов (механизм). Промышленный метод синтеза этанола. Присоединение хлорноватистой кислоты, нитрозилхлорида. Гидроборирование алкенов.

3. Радикальные реакции: присоединение галогенов, бромистого водорода по Харацу (механизмы). Гидроформилирование олефинов. Метатезис алкенов. Реакции присоединения карбенов. Окисление алкенов до оксиранов и до диолов по Вагнеру. Вакер-процесс. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов. Аллильное галогенирование и окисление. Аллильный радикал. Окислительный аммонолиз алкенов. Изомеризация алкенов. Полимеризация. Понятия полимер, олигомер, мономер, элементарное звено, степень полимеризации. Теломеризация и сополимеризация. Радикальная, катионная, анионная и координационная (механизмы) полимеризация алкенов. Стереорегулярные полимеры.

1.4 Ацетиленовые углеводороды (алкины)

1. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Природа тройной связи. Промышленные способы получения ацетилена: из карбида кальция, пиролизом и неполным окислением метана, из оксида углерода. Методы синтеза алкинов: из галогенпроизводных, алкилированием ацетилена. Физические свойства алкинов. С-Н кислотность алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов.

2. Химические свойства алкинов. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Реакция электрофильного присоединения галогенов и галогеноводородов. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов (механизм реакции), синильной и уксусной кислот. Образование ацетиленидов, реактивы Иоцича, их применение в органическом синтезе. Реакция терминальных алкинов с кетонами, альдегидами (реакция Фаворского) и гипохлоритом натрия. Изомеризация алкинов. Карбонилирование алкинов. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Окисление алкинов. Типы олигомеризации и полимеризации ацетилена и его гомологов.

1.5 Углеводороды с двумя этиленовыми связями (алкадиены)

1. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Классификация диеновых углеводородов. Диены с кумулированными двойными связями. Аллен. Строение кумуленов. Способы получения. Химические свойства. Реакция присоединения к алленам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, димеризация, изомеризация. Способы получения сопряженных диенов. Способы получения дивинила (дегидрирование бутан-бутиленовой фракции, по Лебедеву, конденсация нефтяных газов) и изопрена (из ацетона и ацетиленов по Фаворскому, из изобутилена и формальдегида по Принсу).

2. Особенности строения сопряженных диенов (π,π -сопряжение, резонансные структуры, *S-цис*- и *S-транс*-конформации). Химические свойства 1,3-диенов. Каталитическое гидрирование и восстановление химическими восстановителями. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения, механизм, направление реакции в условиях термодинамического и кинетического контроля. Присоединение гипогалогенидов. Окисление и озонлиз. Реакция Дильса-Альдера. Димеризация диенов. Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки.

1.6 Алициклические соединения (циклоалканы, циклоалкены)

1. Классификация алициклических углеводородов. Номенклатура. Изомерия. Способы получения циклоалканов: из природных источников, гидрированием аренов и дегидроциклизацией алканов., из дигалогенпроизводных, из солей дикарбоновых кислот, реакциями [2+1]-, [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения, конденсацией Дикмана, ацилоиновой конденсацией.

2. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основе теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации «кресло» циклогексана. Инверсия цикла.

3. Химические свойства циклоалканов. Особенности реакций гидрирования, галогенирования и гидрогалогенирования. Гидратация циклопропанов. Реакции расширения и сужения циклов. Дезаминирование по Демьянову. Представления о природных циклических системах терпенов, стероидов, простагландинов. Каркасные соединения.

1.7 Ароматические соединения

1. Классификация аренов. Ароматичность. Строение бензола. Развитие представлений о строении бензола. Формула Кекуле. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды, нафталин, азулен и т.д.). Гетероциклические ароматические соединения. Критерии ароматичности: энергетический, магнитный, структурный.

2. Одноядерные ароматические углеводороды. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения аренов: из каменноугольной смолы, нефти. Ароматизация нефти, дегидроциклизация алканов. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов, протолиз арилмагнийгалогенидов, из циклоалканов и алкинов. Физические свойства аренов.

3. Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, понятие о π - и σ -комплексах. Энергетическая диаграмма. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация заместителей в ароматическом кольце. Галогенирование. Механизм реакции галогенирования аренов. Сульфирование. Механизм реакции. Обратимость реакции сульфирования. Нитрование. Механизм реакции нитрования. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-замещении.

4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Механизм реакции. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Ацилирование аренов по Фриделю Крафтсу. Механизм реакции. Формилирование по Гаттерману-Коху, Губену-Гешу и другие родственные реакции. Реакции нуклеофильного и радикального замещения в бензольном кольце. Каталитическое гидрирование, восстановление аренов по Бёрчу, фотохлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген, нитрогруппу. Окисление бензола. Окисление алкилбензолов до карбоновых кислот. Окислительный аммонолиз толуола.

5. Полициклические ароматические углеводороды с изолированными ядрами. Дифенил, способы получения, строение. Атропоизомерия в ряду дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства трифенилметана, факторы, определяющие стабильность трифенилметильного катиона, аниона и радикала. Стильбен. ДДТ.

6. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: восстановление, окисление. Реакции электрофильного замещения. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере нафталина. Антрацен и фенантрен: получение, химические свойства.

2. Производные углеводородов

2.1 Галогенпроизводные углеводородов

1. Классификация галогенпроизводных. Галогеналканы. Изомерия. Номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого. Получение полигалогеналканов. Характеристика связей углерод-галоген. Физические свойства. Химические свойства. Взаимодействие с металлами. Восстановление. Реакции нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах (получение спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.).

2. Механизмы S_N1 , S_N2 реакций нуклеофильного замещения с участием галогеналканов. Энергетический профиль реакций. Реакции S_N2 типа. Кинетика, стереохимия. Понятие о нуклеофильности. Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Реакции элиминирования. Направление элиминирования. Правило Зайцева. Влияние различных факторов на конкуренцию процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Реакции 1,1-элиминирования. Генерирование карбенов.

3. Галогенпроизводные непредельных углеводородов (галогеналкены). Винилгалогениды. Инертность винилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Аллилгалогениды. Аллильный карбокатион. Повышенная реакционная способность аллилгалогенидов. Арилгалогениды. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения. Реакции кросс-сочетания. Реакция Ульмана. Жирноароматические галогенпроизводные. Бензилгалогениды, особенности химического поведения.

2.2 Одно- и многоатомные спирты и фенолы. Простые эфиры. Тиоспирты и тиоэфиры

1. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд спиртов. Номенклатура. Способы получения: гидролиз галогеналканов и эфиров, гидратация и гидроборирование алкенов, восстановление карбонильных соединений и сложных эфиров, реакции Гриньяра, дезаминирование первичных аминов. Физические свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Реакции алколюлятов. Спирты, как основания Льюиса.

2. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы: взаимодействие спиртов с галогенводородами, галогенидами фосфора, хлористым тиоилом. Механизмы S_N1 , S_N2 . Образование сложных эфиров минеральных и карбоновых кислот. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Дегидрирование спиртов. Ненасыщенные спирты. Виниловый спирт и его производные. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства. Пропаргиловый спирт. Жирноароматические спирты. Бензиловый спирт. Методы синтеза и химические свойства.

3. Многоатомные спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение из эпоксисоединений, окислением алкенов, гидролизом вицинальных дигалогенпроизводных, восстановительной димеризацией кетонов. Химические свойства: обнаружение, образование простых и сложных эфиров. Реакции окисления, дегидратации и замещения гидроксильных групп. Пинаколиновая перегруппировка. Глицерин. Способы получения. Химические свойства: образование сложных эфиров, дегидратация и окисление. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит.

4. Фенолы. Классификация. Способы получения: из арилгалогенидов, из сульфокислот, гидролизом солей арендиазония, окислением изопропилбензола. Кислотность фенолов. Фенолят-анион. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей в бензольном кольце на кислотность фенолов. Реакции по гидроксильной группе (образование простых и сложных эфиров). Особенности реакции электрофильного замещения в феноле и фенолят-анионе. Карбоксилирование по Кольбе-Шмидту. Гидрирование и окисление фенолов. Фенолформальдегидные смолы. Двухатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Трехатомные фенолы. Флюороглуцин. Пирогаллол. Оксигидрохинон.

5. Простые эфиры.-Номенклатура, изомерия. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Краун-эфиры. Органические окиси. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Гидропероксиды. Способы получения и применение. Органические перекиси.

6. Тиоспирты (меркаптаны). Номенклатура. Способы получения из галогеналканов, из спиртов, сульфокислот. Химические свойства. Кислотность. Образование меркаптидов. Восстановление. Окисление до сульфидов, дисульфидов и сульфокислот. Получение тиоэфиров. Тиоэфиры (сульфиды). Номенклатура. Способы получения. Иприт. Химические свойства: восстановление, реакция с галогенами, образование сульфониевых солей, окисление до сульфоксидов и сульфонов. Диметилсульфоксид. Сульфолан.

2.3 Альдегиды и кетоны

1. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз дигалогенпроизводных, из солей карбоновых кислот, окисление алкенов, из алкинов, из металлоорганических соединений, окислительным расщеплением гликолей, реакция Роземунда. Промышленное получение формальдегида,

ацетальдегида (Вакер-процесс), высших альдегидов (гидроформилирование), ацетона и циклогексанона.

2. Строение карбонильной группы. Центры реакционной способности альдегидов и кетонов. Влияние строения радикала на карбонильную активность. Окисление альдегидов и кетонов, реакция Байера-Виллигера. Восстановление: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов. Диспропорционирование (реакции Канниццаро и Тищенко).

3. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Кислотный и основной катализ. Реакции присоединения кислород- (вода, спирты, карбоновых кислот), серу- (меркаптаны, бисульфит натрия), галогенсодержащих нуклеофилов (галогениды фосфора). Реакции альдегидов и кетонов с аммиаком. Восстановительное аминирование. Реакции присоединения – отщепления аминов, гидросиламина, гидразина и его производных. Присоединение синильной кислоты и реактивов Гриньяра.

4. Енолизация альдегидов и кетонов. Кето-енольная таутомерия. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислотной и щелочной среде, механизм. Окись мезитила, форон. Примеры смешанной конденсации. Конденсации формальдегида по Бутлерову и ацетона до мезитилена. Уротропин. Тримеризация и полимеризация альдегидов. Галогенирование альдегидов и кетонов: хлораль-гидрат, галоформная реакция.

5. Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, дегидратация глицерина, гидратация винилацетилена, окисление алкенов и аллиловых спиртов. Сопряжение связей $C=C$ и $C=O$. Химические свойства. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения водорода, галогеноводородов. Хиноны. Получение о- и п-бензохинонов. Свойства: хлорирование, хлоранил. Присоединение хлористого водорода, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Диальдегиды и дикетоны. Глиоксаль, получение и особые реакции. Диацетил. Синтез из метилэтилкетона. Диметилглиоксим. Ацетилацетон. Ацетонилацетон.

6. Ароматические альдегиды и кетоны. Способы получения: окисление углеводов, спиртов, и бензилхлорида, гидролиз дигалогенпроизводных, из арилмагнийгалогенидов, реакции Роземунда, Гаттермана-Коха, Фриделя-Крафтса. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность карбонильной группы. Особые свойства ароматических альдегидов. Галогенирование. Образование оснований Шиффа. Конденсация Кляйзена. Реакция Канниццаро. Реакция Перкина. Бензоиновая конденсация. Особые свойства ароматических кетонов. Окисление. Восстановительная димеризация, реакции конденсации. *Син*-, *анти*-изомерия оксимов. Перегруппировка Бекмана. Капролактамы.

2.4 Карбоновые кислоты

1. Предельные одноосновные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление первичных спиртов и альдегидов, гидролиз нитрилов и сложных эфиров; синтез на основе металлоорганических соединений; окисление высших парафинов, оксосинтез. Получение муравьиной и уксусной кислот. Строение карбоксильной группы. Физические свойства. Ассоциация и диссоциация. Константа кислотности. Строение карбоксилат-аниона. Влияние заместителей на константу кислотности.

2. Реакции карбоксильной группы: синтез солей, сложных эфиров, ангидридов кислот, галогенангидридов, амидов. Галогенирование и окисление карбоновых кислот. Высшие жирные карбоновые кислоты. Ряд реакционной способности производных карбоновых кислот. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, из кетена. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами: вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, гидросиламин. Восстановление до альдегидов по Роземунду и комплексными гидридами металлов. Фосген.

3. Ангидриды. Методы получения: из кетена, дегидратация кислот, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), алкилирование карбоксилат-анионов. Реакции сложных эфиров: гидролиз, аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная конденсация Кляйзена. Ортоэфиры и карбонаты.

4. Амиды. Классификация. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, гидролиз нитрилов. Свойства: гидролиз, дегидратация, дезаминирование (реакция Буво). Восстановление до аминов. Галогенирование, перегруппировка Гофмана. Карбамид. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов, алкилирование цианид-иона, окислительный аммонолиз. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов. Кетены. Способы получения из ацетона, уксусной кислоты, из галогенангидридов α -галогенкислот. Строение. Реакции присоединения. Дикетен.

5. α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты. Методы синтеза. Сопряжение карбоксильной группы с двойной связью. Реакции присоединения, направление реакции присоединения. Акриловая и метакриловая кислоты. Способы получения, свойства и применение. Полиметилметакрилат. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Применение. Двухосновные ненасыщенные кислоты – малеиновая, фумаровая, способы получения, физические и химические свойства. Взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот. Различия в химических свойствах. Малеиновый ангидрид, получение, применение.

6. Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Номенклатура. Методы синтеза: окислением гликолей и омылением динитрилов. Кислотные свойства. Отношение к нагреванию. Щавелевая кислота. Малоновая кислота: получение, синтезы с малоновым эфиром. Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее получение.

7. Галогензамещенные кислоты. Классификация. Номенклатура. Способы получения: галогенирование карбоновых кислот, непредельных и гидроксизамещенных карбоновых кислот. Химические свойства. Кислотность галогензамещенных кислот. Зависимость химических свойств от взаимного расположения галогена и карбоксильной группы. Реакции по карбоксильной группе. Нуклеофильное замещение галогена. Гидроксикислоты. Понятия основности и атомности гидроксикислот. Классификация. Способы получения α - и β -гидроксикислот: окислением гликолей и альдолей, омылением оксинитрилов, из других карбоновых кислот. Реакции по карбоксильной и гидроксильной группам. Отношение α -, β - и γ -гидроксикислот к нагреванию. Лактоны. Расщепление α -гидроксикислот при нагревании с кислотами. Молочная, винная, яблочная, лимонная кислоты. Применение гидроксикислот.

8. Альдегидо- и кетокислоты. Классификация, номенклатура, способы получения. Особые химические свойства: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление. Пировиноградная кислота. Ацетоуксусный эфир, способы получения, свойства. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.

9. Ароматические монокарбоновые кислоты. Особые способы получения одноосновных ароматических кислот. Физические свойства. Влияние бензольного кольца, заместителей и пространственных факторов на кислотность. Химические свойства. Орто-эффект. Перекись бензоила. Ненасыщенные карбоновые кислоты. Реакция Перкина. Оксibenзойные кислоты. Способы получения (карбоксилированием фенолятов по Кольбе-Шмидту), химические свойства. Салициловая кислота. Применение гидроксibenзойных кислот и их производных. Галловая кислота. Двухосновные ароматические кислоты. Фталевая, изофталевая, терефталевая. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид.

2.5 Нитросоединения

1. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: нитрование алканов и нуклеофильное замещение галогена в галогеналканах (амбидентный характер нитрит-аниона), окисление аминов. Строение нитрогруппы. Физические свойства. Химические свойства. Кислотность и таутомерия первичных и вторичных нитросоединений. Нитроновые эфиры. Реакции нитроалканов с концентрированными и разбавленными кислотами, со щелочами, с азотистой кислотой, галогенами, конденсации с карбонильными соединениями. Восстановление нитросоединений. Применение нитросоединений в промышленности.

2. Ароматические нитросоединения. Способы получения: нитрование бензола и его гомологов. Физические свойства. Отличие свойств ароматических нитросоединений от нитросоединений жирного ряда. Восстановление нитроаренов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления ароматической нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Влияние нитрогруппы на реакционную способность бензольного кольца и других заместителей в бензольном кольце. Нитробензол. Нитротолуолы. Применение ароматических нитросоединений.

2.6 Амины

1. Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Способы получения: алкилирование аммиака галогеналканами и спиртами, гидролиз амидов, восстановление азотсодержащих соединений (нитроалканов, оксимов, нитрилов, амидов, органических азидов). Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Физические свойства. Химические свойства. Основность. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических аминов. Реакции аминов с минеральными кислотами. Алкилирование аминов галогеналканами. Ацилирование галогенангидридами и ангидридами кислот. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических с азотистой кислотой. Галогенирование аминов. Диамины, свойства и использование в реакциях поликонденсации.

2. Ароматические амины. Номенклатура. Изомерия. Способы получения: из нитросоединений, из галогенбензолов, алкилированием и арилированием анилина, восстановление оснований Шиффа. Физические и химические свойства. Влияние на основность аминов бензольного кольца и заместителей в ароматическом ядре. Реакции алкилирования и ацилирования. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Взаимодействие с альдегидами (основания Шиффа). Окисление ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре, защита аминогруппы. Диамины ароматического ряда, получение и применение. Аминофенолы.

2.7 Диазо- и азосоединения. Азокрасители

1. Классификация. Общие представления об алифатических диазо- и азосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, диазокарбонильные соединения. Способы получения и свойства. Азо-бис-изобутиронитрил. 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.

2. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на галоген, цианогруппу, нитрогруппу, гидроксильную группу и водород. S_N1-Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях катиона арендиазония. Механизм реакции Зандмейера. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до

арилгидразинов, реакции с С-Н кислотами азосочетание. Изомерия азосоединений. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Правила азосочетания. Понятие об азокрасителях. Аукохромы и хромофорные группы.

2.8 Гетероциклические соединения

1. Классификация гетероциклов, номенклатура. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Общие способы получения: из 1,4-дикарбонильных соединений, по Ю.К. Юрьеву (взаимные превращения гетероциклов). Особые способы получения фурана, пиррола, тиофена. Строение. Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Реакции присоединения. Отношение к действию окислителей и кислот. Реакции, характеризующие фуран как диен. Пролин. Поливинилпирролидон. Порфирины.

2. Индол. Способы получения. Строение и химические свойства индола как аналога пиррола. Реакции электрофильного замещения: нитрование, формилирование, галогенирование, азосочетание. Реакции с металлоорганическими соединениями и восстановителями. Реакции по NH-группе (алкилирование, ацилирование). Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении. Гетероауксин. Триптофан.

3. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин. Синтез пиридина. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу. Ароматичность 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-Окиси пиридина и хинолина. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с гидроксидом калия, амидом натрия (Чичибабин). Никотин. Хинин.

2.9 Биоорганическая химия

1. Классификация и номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Важнейшие физические и химические свойства. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот. Свойства аминокислот: по аминокислотной группе, карбоксилу, отношение к нагреванию. Номенклатура и классификация пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминокислотной группы и активация карбоксильной группы. Первичная, вторичная и третичная структура белков.

2. Классификация углеводов. Моносахариды. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз, глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномальных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых и сахарных кислот. Восстановление и дегидратация моносахаридов. Образование озазонов при взаимодействии с фенилгидразином. Перегруппировка Лобри де Бруина – Ван Экенштейна. Дезоксирибоза.

3. Дисахариды (биозы): трегалоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды, гликоген, целлюлоза и крахмал. Строение. Физические и химические свойства. Химическая модификация целлюлозы.

4. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Методы создания гликозидной связи. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

2.10 Химия металлоорганических соединений

2.8.10.1 Особенности связи углерод–металл; зависимость ее природы и реакционной способности от положения металла в Периодической системе. Магний- и литийорганические соединения; способы их получения и реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода: спиртами, аминами, тиолами, алкинами, кислотами. Синтез элементоорганических соединений.

2.8.10.2 Реакции магний- и литийорганических соединений как нуклеофилов: взаимодействие с галогенуглеводородами, оксиранами. Реакции присоединения к карбонильным соединениям. Механизм присоединения реактивов Гриньяра к альдегидам и кетонам, возможные побочные реакции. Реакции литий- и магнийорганических соединений с производными карбоновых кислот: сложными эфирами, нитрилами, амидами, ангидридами и галогенангидридами.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2016. (Т.1. – 368 с., Т.2. – 517 с., Т.3 – 388 с.)
2. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011-2015. (Ч.1. - 2014. - 567 с.; Ч.2. - 2014. - 623 с.; Ч.3. - 2015. - 544 с.; Ч.4. - 2011. - 726 с.)
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов. – М.: Лань, 2011. – 848 с.

Дополнительная литература

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. – М.: Альянс, 2012. – 624 с.
2. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. / Пер. с англ. В.М. Демьянович. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 465 с.
3. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. – 359 с.
4. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений / пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.