

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

ПРОГРАММА  
вступительного испытания  
для поступающих в аспирантуру

1.4 Химические науки

Научная специальность – 1.4.3 Органическая химия

Специальная дисциплина

2024

При разработке программы междисциплинарного экзамена в аспирантуру 1.4 Химические науки, научная специальность 1.4.3 Органическая химия» в основу положены:

- 1) паспорт научной специальности 02.00.03 Органическая химия, утвержденный приказом Минобрнауки России от 17 октября 2016 г. N 1288;
- 2) проект паспорта научной специальности 1.4.3 Органическая химия
- 3) типовая программа дисциплины «Органическая химия», разработанной научно-методическим советом по химии классических университетов России под редакцией академика Н.С. Зефирова.

## **ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН В АСПИРАНТУРУ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

### **1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

1.1. Программа вступительного экзамена для поступающих в аспирантуру 1.4 Химические науки, научная специальность 1.4.3 Органическая химия, включает современные вопросы по «Органической химии».

**Цель вступительного экзамена** – проверить профессиональные знания по направлению «Химия».

1.2. Вступительный экзамен проводится в письменной форме по билетам. Каждый билет включает три вопроса. На подготовку к ответу отводится 3 часа. Вступительный экзамен оценивается по 100 балльной системе. Нижний порог оценивания, необходимый для зачисления – 30 баллов. Результаты вступительного экзамена объявляются на следующий день после оформления в установленном порядке протокола заседания экзаменационной комиссии.

1.3. Ответ оценивается по следующей системе.

75 - 100	Поступающий показывает глубокое, исчерпывающее понимание сущности и взаимосвязи рассматриваемых химических процессов, демонстрирует умения критического анализа ситуаций, релевантных задачам его профессиональной квалификации и оценивать современные научные достижения. Поступающий демонстрирует знание химических дисциплин, оперирует основными научными понятиями химии, ссылается на современные методы исследования химических веществ и готов к их использованию при самостоятельной научно-исследовательской деятельности в соответствующей профессиональной области.
51 - 74	Поступающий владеет знаниями теории, показывает достаточное понимание сущности и взаимосвязи рассматриваемых

	химических процессов, оперирует основными научными понятиями профессиональной области, ссылается на современные методы исследования химических веществ и источники, но имеет некоторые недостатки в ответах.
30 -50	Отвечающий показывает знание и понимание вопросов программы, называет законы химии, причины и следствия основных химических процессов, физических и химических свойств неорганических веществ и органических соединений, но ответы содержат ошибки и неточности.
0 - 29	Большое количество неточных ответов и ошибок, непонимание сущности излагаемых вопросов.

После подготовки к экзамену систематизированные знания помогают углубить представления о выбранной профессии, способствуют ориентации в существующей проблематике и оценке актуальности необходимых исследований.

Перед подачей документов абитуриент представляет на кафедру, соответствующей научной дисциплины печатные научные труды или реферат по специальности и проходит собеседование с научным руководителем.

# ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ

## Научная специальность 1.4.3 Органическая химия

(химические науки)

### Введение

Предмет органической химии. Углерод, распространённость органических соединений, их специфика. Природные и синтетические органические соединения.

Основные этапы развития органической химии как науки. Её место среди других химических и естественнонаучных дисциплин. Связь органической химии с неорганической химией, биохимией, химической технологией.

Ведущая роль органической химии в решении важнейших задач народного хозяйства и в научно-технической прогрессе: в промышленности (создание материалов, отвечающих потребностям современной техники), а сельском хозяйстве (создание высокоэффективных пестицидов), в здравоохранении (создание нетоксичных и эффективных лекарственных средств), в энергетике (природный газ, нефть, каменный уголь и их переработка). Роль органической химии и охране окружающей среды.

Эмпирические, молекулярные, структурные формулы органических соединений. Гомология, изомерия. Многообразие типов структур органических соединений. Молекулярные модели (шаростержневые, Стюарта-Бриглеба, Дрейдинга).

Общие представления о типах химических связей в органических соединениях, об электронных и пространственных эффектах в органической химии, о взаимодействии между атомами, группами атомов, через связи и через пространство, о концепции электронных смещений (об индуктивном эффекте, эффекте сопряжения и сверхсопряжения).

Классификация органических соединений (по скелету, функциональным группам, степени насыщенности); генетическая связь между классами веществ; переход от простых к более сложным.

Принципы современной номенклатуры ИЮПАК. Использование тривиальных и рациональных названий.

Классификация органических реакций: а) по характеру структурных изменений - реакции присоединения, замещения, элиминирования, перегруппировки; б) по типу разрыва связи: гомолитические, гетеролитические; в) по характеру реагирующих частиц: радикальные, гетеролитические (электрофильные, нуклеофильные), молекулярные. Рассмотрение реакционной способности органических веществ на основе представлений о взаимном влиянии атомов в молекуле на основе чёткой взаимосвязи строение-свойства (с использованием электронных, стереохимических воззрений и общих представлений квантовой химии).

Общие представления о механизмах органических реакций. Кинетический и термодинамический контроль реакции. Характер реагентов и типы интермедиатов.

### 1 Ациклические соединения

#### Углеводороды

**Алканы.** Гомологический ряд. Структурная изомерия алканов. Природные источники предельных углеводородов (природный газ, нефть).

Лабораторные и промышленные методы получения алканов (гидрирование

ненасыщенных углеводородов, реакция Вюрца-Шорыгина, реакция Кольбе (из солей карбоновых кислот), алкилирование олефинов, процесс Фишера-Тропша).

Физические свойства алканов и закономерности их изменения в гомологическом ряду.

Строение предельных углеводородов. Природа ковалентной  $\sigma$ -связи.  $sp^3$ -Гибридизация, атомные и молекулярные орбитали. Пространственное строение. Конформационная изомерия. Проекция Ньюмена. Физико-химические параметры ковалентной связи. Гомолитическое (образование свободных радикалов) и гетеролитическое (образование карбокатиона и карбаниона) расщепление C-H-связей.

Химические свойства алканов (галогенирование, нитрование по Коновалову, газофазное нитрование, сульфохлорирование, окисление, изомеризация); механизм реакций. Методы галогенирования алканов. (фторирование, хлорирование, бромирование, йодирование). Селективность в радикальных реакциях алканов. Относительная стабильность алкил-радикалов как один из факторов, определяющих селективность в реакциях галогенирования алканов. Радикальный и ионный пути расщепления алканов при крекинге. Механизмы каталитического крекинга. Отдельные представители алканов (метан, этан и др.); их практическое значение. Нефть как ценное химическое сырье, состав. Пути переработки нефти: перегонка, риформинг, крекинг. Моторное топливо. Октановое число.

**Алкены.** Гомологический ряд. Изомерия: структурная и геометрическая. Относительная стабильность структурных и E, Z-изомеров. Способы получения. Использование природных газов и газов крекинга. Крекинг предельных углеводородов как основной промышленный метод получения алкенов. Реакции дегидрирования алканов, дегидрогалогенирования галогеналканов, дегалогенирования 1,2-дигалогеналканов, дегидратация спиртов. Региоселективность в реакциях элиминирования производных алканов: правила Зайцева и Гофмана.

Физические свойства алкенов, строение. Природа двойной  $\pi$ -связи.  $sp^2$ -Гибридизация. Влияние заместителя при двойной связи на её полярность. Индуктивный эффект метильной группы. Эффект гиперконъюгации.

Реакции присоединения к алкенам. Представления о механизмах электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей ртути (II), бороводородов (Браун), водорода. Объяснение регионаправленности присоединений к несимметричным алкенам с позиции полярности  $\pi$ -связи и устойчивости промежуточных карбокатионов. Правило Марковникова. Перекисный эффект (Хараш) в реакциях алкенов с галогеноводородами. Каталитическое алкилирование алкенов как промышленный путь синтеза алканов. Условия, механизм, значение этой реакции.

Окислительные превращения алкенов. Окисление без расщепления связи C-C (образование гликолей, реакция Вагнера), эпоксидирование (Прилежаев). Окисление с расщеплением углеродного скелета с помощью  $KMnO_4$  и других окислителей; конечные продукты реакции. Озонирование алкенов. Реакции с участием аллильного фрагмента алкенов.

Реакции полимеризации как важнейший синтетический метод органической химии. Радикальная и ионная полимеризации алкенов, механизмы процессов. Полиэтилен (высокого и низкого давления). Полипропилен. Стереорегулярная полимеризация.

Алкены - сырьё в промышленной органической химии и важные объекты в тонком

органическом синтезе.

**Алкадиены:** кумулены, сопряжённые и изолированные диены, их относительная стабильность. Структурная, стереоизомерия и номенклатура.

Синтезы алленов и некоторые их превращения: гидрирование, изомеризация, димеризация.

Углеводороды с сопряжёнными двойными связями. Бутадиен (дивинил), синтез на основе бутана, этилового спирта (способ С.В. Лебедева), ацетилен и формальдегида. 2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен), синтез на основе пентана, изобутилена и формальдегида. 2,3-Диметил-1,3-бутадиен, получение из ацетона. Строение 1,3-алкадиенов. Эффект сопряжения. Энергия сопряжения.

Химические свойства сопряжённых диенов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Кинетический и термодинамический контроль реакций. Галогенирование и гидрогалогенирование: механизм (ионный, радикальный); нитрование: механизм (радикальный). Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера, механизм), его использование.

Натуральный и синтетический каучуки: свойства. Работы С.В. Лебедева. Бутадиеновый и изопреновый каучуки; механизм радикальной и ионной полимеризации диеновых углеводородов. Физико-химические и химические методы установления строения каучуков, стереорегулярные каучуки. Соплимерные каучуки. Вулканизация каучука. Значение каучука в народном хозяйстве.

**Алкины.** Гомологический ряд. Номенклатура и изомерия. Способы синтеза ацетилен (карбидный, термокрекинг алканов, окислительный пиролиз метана) и его гомологов. Алкилирование ацетиленидов. Синтез алкинов дегидрогалогенированием вицинальных дигалогенозамещённых алканов.

Физические свойства. Строение алкинов. Природа тройной связи.  $sp$ -Гибридизация. Длина, энергия связи, валентный угол. Изменение свойств атома углерода в ряду этан - этилен - ацетилен в зависимости от типа гибридизации. Химические свойства алкинов.  $C\equiv N$ -Кислотность ацетиленов: ацетилениды и магнийорганические производные ацетиленов; кинетический и термодинамический контроль во взаимопревращениях моно- и дизамещённых ацетиленов при действии оснований (аминоалкиламида калия, лития и др.).

Комплексообразование. Региоселективность в реакциях присоединения к  $C\equiv C$  связи алкинов. Гидрирование, гидроборирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция М.Г. Кучерова). Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Особенности реакции М.Г. Кучерова: причина неустойчивости образующегося винилового спирта. Правило Эльтекова. Реакции нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи, механизм. Присоединение спиртов (работы А.Е. Фаворского), тиолов, органических кислот и синильной кислоты. Значение этих реакций, применение образующихся соединений. Использование ацетилена для синтеза алкилвиниловых эфиров, винилацетата, трихлорэтена и др.

Реакции замещения. Ацетилен и его однозамещённые как  $C\equiv N$ -кислоты. Реакции конденсации ацетилена с формальдегидом и ацетоном (А. Реппе, А.Е. Фаворский) и их значение для органического синтеза.

Полимеризация. Ди-, три- и тетрамеризация ацетилена. Винацетилен, его значение. Диацетилен.

### **Моно- и полифункциональные соединения**

#### ***Галогенопроизводные углеводородов.***

##### Галогеноалканы, -алкены, -алкины с одним атомом галогена.

Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Галогенирование алканов. Промышленное хлорирование метано-водородной фракции газов крекинга. Каталитическое и фотохимическое (радикальное) хлорирование. Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов. Взаимодействие спиртов с галоидными соединениями фосфора. Физические свойства.

Особенность строения галогеноалканов. Поляризация связи углерод-галоген. Индуктивный эффект (-I). Изменение физико-химических параметров связей С-галоген в ряду фтор-, хлор-, бром-, иодпроизводных. Винильные и аллильные галогенопроизводные: их строение.

Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения в ряду галогенопроизводных: синтез из них соединений различных классов: спиртов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, роданидов, аминов, азидов, нитросоединений, нитрилов и других функционализированных производных. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Понятие о переходном состоянии. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения: строение субстрата, нуклеофильность реагента, природа растворителя. Различия в реакционной способности галогенозамещённых алкилов, винилов и аллилов.

Реакции элиминирования. Дегидрогалогенирование. Механизмы  $E_1$  и  $E_2$ . Конкуренция реакций  $S_N$  и  $S_E$ . Правило А.М. Зайцева.

Взаимодействие галогеналканов, -алкенов, -алкинов с металлами. Магнийорганические соединения из алкил-, алкенил- и аллилгалогенидов: их свойства. Литийалкилы, их синтез и использование в тонком органическом синтезе.

Полигалогеналканы. Химические свойства. Гидролиз. Представление о реакции теломеризации (радикальная полимеризация алкенов в присутствии полигалогеналканов). Представители: дихлорэтан, хлороформ, бромформ, четырёххлористый углерод: их использование в лабораторных исследованиях и в промышленности. Генерирование дигалогенкарбенов, их синтетическое использование.

Фторпроизводные углеводородов. Фторуглеводороды и фторуглероды. Номенклатура. Методы получения: присоединение к алкенам фтороводорода, некаталитическое и каталитическое фторирование фтором, фторирование фторидами металлов, электрохимическое фторирование. Физические свойства. Физико-химические параметры. Природа связи С-Ф. Химические свойства, высокая термическая устойчивость. Химическая инертность фторуглеродов.

Фторалкены. Методы синтеза, каталитическое гидрофторирование ацетилена. Пиролиз дихлорметана как промышленный способ получения тетрахлорэтилена. Тефлон. Фтордиены. Области практического применения.

#### ***Органические соединения, содержащие кислород.***

Спирты. Предельные одноатомные спирты. Изомерия (углеродной цепи, положения функциональной группы). Номенклатура. Общие методы синтеза спиртов: гидратация

алкенов, гидролиз галогеналкилов, каталитическое восстановление альдегидов, металлорганический синтез. Работы В. Гриньяра по синтезу первичных, вторичных и третичных спиртов с помощью магнийорганических соединений, использование цинкорганических соединений.

**Физические свойства спиртов.** Межмолекулярная водородная связь. Строение спиртов. Характер  $\sigma$ -связей углерод-кислород-водород. Спирты как основания, нуклеофильные реагенты и О-Н-кислоты. Реакции, проходящие с замещением водорода в гидроксильной группе и гидроксильной группы. Образование алколятов, простых и сложных эфиров, галоидных алкилов, алкилсульфатов. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты в реакциях нуклеофильного замещения спиртов. Дегидратация спиртов. Дегидрирование и окисление. Основные представители спиртов (метилловый, этиловый, бутиловый и амиловый спирты); промышленные способы получения, прикладное значение.

**Непредельные одноатомные спирты.** Изомерия. Аллиловый спирт: получение из пропилена, глицерина. Физические и химические свойства. Реакции за счёт двойной связи и гидроксильной группы. Реакции окисления, их зависимость от природы окислителя. Аллильная перегруппировка (механизм). Виниловый спирты, их изомеризация.

**Многоатомные спирты.** Двухатомные спирты (гликоли). Изомерия, номенклатура. Общие и специальные методы синтеза. Получение этиленгликоля из этиленоксида, 1,2-дихлорэтана, 2-хлор-1-этанола. Физические и химические свойства. Пинаколиновая перегруппировка. Практическое значение. Трёхатомные спирты (глицерины): методы получения - синтетический метод из пропилена, каталитический гидролиз жиров. Химические свойства: образование глицератов, сложных эфиров с органическими и минеральными кислотами. Нитроглицерин. Динамит. Сравнительная кислотность одно-, двух- и трёхатомных спиртов; их способность образовывать гликоляты и глицераты.

**Простые эфиры.** Общие методы синтеза диалкиловых и алкилвиниловых эфиров (дегидратацией спиртов, из алкилгалогенидов и алколятов, из алкинов и др.). Свойства простых эфиров. Участие неподелённых электронных пар кислорода в превращениях простых эфиров. Образование оксониевых солей, расщепление связей С-О. Реакции, сопровождающиеся гомолизом  $\alpha$ -С-Н-связи (галогенирование и образование гидроперекисей). Краун-эфиры и их применение в синтетической практике. Диэтиловый эфир, эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, (целлозольвы, диглим)полиэтиленгликоли. Тетрагидрофуран и диоксан. Виниловый эфиры. Образование сложных виниловых эфиров из ацетиленов и карбоновых кислот.

**$\alpha$ -Окиси.** Методы синтеза, свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Окись этилена как сырьё для промышленного синтеза растворителей, реагентов (спирты, этаноламины).

**Альдегиды и кетоны.** Изомерия. Номенклатура. Методы синтеза: реакция М.Г. Кучерова, окисление и дегидрирование первичных и вторичных спиртов, пиролиз карбоновых кислот. Магнийорганический синтез на основе ортомуравьиного эфира. Оксосинтез - присоединение оксида углерода (II) и водорода к алкенам. Физические свойства. Строение карбонильной группы, её полярность, поляризуемость.

Превращения карбонильной группы альдегидов и кетонов: получение бисульфитных производных, циангидринов, гидразонов, оснований Шиффа, оксимов, гем-дигалогеналканов. Использование альдегидов и кетонов в синтезе соединений других



классов. Реакции альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями: синтезы спиртов. Реакция Виттига. Получение ацеталей.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов. Восстановление комплексными гидридами. Восстановительное аминирование кетонов. Окисление альдегидов и кетонов. Качественные реакции альдегидов: реакция серебряного зеркала, с гидроксидом меди (II), с фелинговой жидкостью. Реакция В.Е. Тищенко (образование сложного эфира).

Кислотно-основной катализ в реакциях карбонильных соединений. Галогенирование. Альдольно-кетоновые конденсации. Синтез пентэритрита. Реакция Манниха. Уплотнение муравьиного альдегида (А.М. Бутлеров).

Реакции полимеризации. Циклические тримеры. Линейные полимеры. Муравьиный и уксусный альдегиды, ацетон: способы их технического получения, применение.

α-Непредельные альдегиды и кетоны. Их синтезы. Акролеин. промышленные методы синтеза: газовой фазой окислением пропилена и альдольной конденсацией муравьиного и уксусного альдегидов. Сопряжение карбонильной группы к связи С=C. Винология. 1,2- и 1,4-Реакции присоединения (галогеноводородов, спиртов, бисульфита натрия, цианистого водорода, аминов). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное окисление и восстановление. Полимеризация и окисление акролеина.

Винилкетоны. Строение. Свойства.

Кетены. Строение. Синтез каталитическим пиролизом ацетона или уксусной кислоты. Дикетен, синтетическое значение (см. ацетоуксусный эфир).

Диальдегиды и дикетоны. Получение, свойства. α-Дикетоны, диацетил. β-Дикетоны, ацетилацетон: получение (конденсацией этилового эфира уксусной кислоты с ацетоном), свойства (реакции карбонильных и метиленовой групп, кето-енольная таутомерия. Хелатные металлические производные).

Карбоновые кислоты и их производные. Изомерия, номенклатура. Методы синтеза. Окисление первичных спиртов и альдегидов. Гидролиз нитрилов. Металлорганический синтез. Оксосинтез (реакция карбонилирования непредельных соединений), синтезы на основе малонового эфира (см. дикарбоновые кислоты) и ацетоуксусного (см. кетокислоты) эфиров.

Физические свойства. Межмолекулярные водородные связи и образование ассоциатов.

Строение карбоксильной группы. Кислотные свойства. Связь между строением константами диссоциации кислот.

Реакции карбоновых кислот: получение солей, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов и нитрилов. Галогенирование и пиролиз кислот. Взаимодействие функциональных производных карбоновых кислот с гидридными восстановителями, с аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями.

Свойства солей карбоновых кислот: пиролиз, электролиз, взаимодействие с алкил- и ацетилгалогенидами. Синтез амидов кислот из аммонийных солей.

Сложные эфиры. Реакция этерификации, механизм. Гидролиз, аммонолиз и переэтерификация сложных эфиров. Сложноэфирная конденсация. Восстановление натрием в спирте. Винилацетат, его полимеризация.

Использование ангидридов и хлорангидридов как ацилирующих реагентов. Сравнение карбоновых кислот и их производных по ацилирующей активности. Синтез

альдегидов из хлорангидридов.

Нитрилы и амиды, их взаимные переходы. Перегруппировка амидов (Гофман).

Муравьиная и уксусная кислоты. Промышленные методы синтеза. Применение. Высшие органические кислоты (мыла, ПАВ). Жиры. Гидроперекиси и перекиси кислот.

Одноосновные непредельные карбоновые кислоты. Изомерия, номенклатура. Синтез из галогенозамещённых кислот и  $\alpha$ -оксинитрилов. Физические свойства. Строение.  $p, \pi$ -Сопряжение COOH группы и C=C связи. Реакции по C=C связи (механизм через стадию 1,4-присоединения) и по карбоксильной группе. Полимеризация и сополимеризация. Акриловая кислота, её эфиры. Акрилонитрил, методы синтеза, реакции цианэтилирования. Полимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот, промышленный синтез соответствующих мономеров. Органические стёкла. Полиакрилонитрил - нитрон. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Гидрогенизация растительных жиров (работы С.А.Фокина), омыление жиров.

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Общие и специфические свойства дикарбоновых кислот. Отношение к нагреванию щавелевой, малоновой, янтарной кислот. Щавелевая кислота (технический способ получения из формиата натрия). Малоновый эфир: синтез на основе хлоруксусной кислоты. Строение малонового эфира (СН-кислота) и его сопряжённого аниона. Янтарная кислота, методы её синтеза, применение. Адипиновая кислота, синтез из циклогексанона и по реакции Реппе (из ацетилена). Применение.

Двухосновные непредельные кислоты. Строение. *Цис-транс*-изомерия. Промышленное применение. Стеклопласты.

Металлорганические соединения. Типы связей углерод-металл (ковалентная, ионная, многоцентровая,  $\pi$ -связь). Общие методы получения и свойства металлорганических соединений. Примеры синтеза и превращений литий-, магний-, цинк- и других металлоорганических соединений. Реакции с протонными кислотами (-О-Н, -S-Н, -N-Н), кислородом, галогенами и др. Применение в органическом синтезе.

### ***Гетерофункциональные соединения***

Оксикарбоновые кислоты. Классификация по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксикислоты). Изомерия и номенклатура. Общие методы их синтеза из альдегидов и кетонов (через оксинитрилы) галогензамещённых кислот,  $\beta$ -нитроспиртов, непредельных карбоновых кислот (реакция Реформатского и др.). Строение. Взаимное влияние окси- и карбоксильной групп.

Химические свойства: реакции за счёт карбоксильной и гидроксильной групп. Зависимость свойств (кислотность, поведение при нагревании) оксикислот от расположения гидроксильной группы. Гликолевая и молочная кислоты. Распространённость в природе.

Оптическая изомерия. Работы Л. Пастера. Понятие о поляризованном свете и оптической активности. Оптическая изомерия как вид стереоизомерии. Асимметрический атом углерода.

Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Молочная кислота. Проекционные формулы Э. Фишера. Абсолютная конфигурация. Оптические антиподы или энантиоморфные формы. Тождественность и различие в свойствах. Рацемическая смесь. D- и L-ряды. Способы разделения рацемических смесей - химический и

биологический. Асимметрический синтез. Вальденовское обращение. Представители соединений с двумя асимметрическими атомами углерода: хлоряблочные кислоты, винные кислоты. Диастереомеры: (+), (-) и мезоформы.

Оксокислоты (альдо- и кетокислоты). Общие методы синтеза (окислительные, гидролитические, конденсация Кляйзена и др.). Зависимость свойств оксокислот и их эфиров от строения. Кольчато-цепная таутомерия  $\alpha$ - и  $\beta$ -кето(альдо)кислот. Пировиноградная кислота как простейший представитель  $\alpha$ -кетокислот, её значение в жизнедеятельности организма. Ацетоуксусная кислота и её эфир, получение сложноэфирной конденсацией этилацетата и дикетена. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира и  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Реакции, характеризующие кетонную (типичные для кетона) и енольную (типичные для двойной связи и гидроксильной группы) формы. Строение сопряжённого аниона ацетоуксусного эфира, понятие о проблеме двойственного реагирования (O- и C-алкилирование, общие представления о концепции ЖМКО). Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.

Углеводы: их роль в природе, классификация (по отношению к гидролизу - моно-, ди- и полисахариды), по функциональной группе (альдозы и кетозы). Номенклатура.

Моносахариды. Классификация (по количеству атомов углерода, по функциональной группе. Альдо- и кетогексозы (глюкоза, манноза, фруктоза, галактоза). Принципы доказательства строения. Стереоиomerия. Принадлежность к D- и L-ряду. Явление эпимеризации. Кольчато-цепная таутомерия, аномеры.

Явление мутаротации. Пиранозы, фуранозы, установление их строения: конформации пиранов, формулы Фишера и Хеуорса. Гликозидный и полуацетальный гидроксилы, их специфические свойства.

Химические свойства моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам. Взаимодействие с фенилгидразом с образованием озаонов. Реакции гидроксильных групп, особенности реакционной способности гликозидного гидроксила. Расщепление C-C связей с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики, алкалоиды, лейкотриены, хризантемовые кислоты и т.д.). Аскорбиновая кислота и её синтез на основе глюкозы. Спиртовое и молочнокислое брожение.

Дисахариды, их основные типы. Восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза, лактоза) и невосстанавливающие (сахароза) дисахариды. Строение, отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление. Инверсия сахарозы. Инвертный сахар.

Полисахариды. Крахмал (амилоза и амилопектин). Гликоген. Клетчатка (целлюлоза). Нахождение в природе. Строение. Значение для жизнедеятельности человека и животных. Практическое использование в виде пищевого сырья, искусственных (ацетатных, вискозных) волокон, пластмасс, взрывчатых веществ (нитроцеллюлоза и пироксилин).

### ***Органические соединения, содержащие азот.***

Валентные состояния азота.

Нитросоединения. Электронное строение нитрогруппы. Методы синтеза (по Мейеру, по Коновалову, окислением аминов): газофазное нитрование алканов азотной кислотой

(промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (реакция М.И. Коновалова). Физические и химические свойства. Повышенная СН-кислотность нитроалканов, таутомерия (нитро- и аци-формы). Действие щелочей. Взаимодействие с азотистой кислотой первичных, вторичных и третичных нитроалканов. Взаимодействие с карбонильными соединениями. Участие нитроалканов в аналитических и препаративных реакциях: образование нитроловых кислот, конденсация с альдегидами и кетонами, димеризация нитрометана. Превращения в кислой среде. Восстановление нитроалканов.

Амины: их электронное строение. Изомерия. Номенклатура. Общие методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов. Восстановление нитроалканов и нитрилов, аминирование галогеналканов (реакция Гофмана), аминирование спиртов, перегруппировки производных карбоновых кислот (перегруппировка Гофмана).

Строение аминов; амины как основания, нуклеофильные реагенты, NH-кислоты. Основность - кислотность, нуклеофильность, электрофильность. Сопряжённые кислоты и основания.

Реакции аминов с водой, протонными и апротонными кислотами. Образование аммониевых соединений, координационная  $\sigma$ -связь. Особенности взаимодействия первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой, значение этой реакции. Алкилирование, ацилирование аминов. Реакция Манниха. Применение аминов. Четвертичные аммонийные основания, их соли, использование в качестве катализаторов межфазного катализа.

$\alpha, \omega$ -Диаминоалканы, полиамидные волокна из них.

Аминокислоты. Классификация. Аминокислоты  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ряда.  $\alpha$ -Аминокислоты. Биологическая роль. Строение. Классификация по химической номенклатуре, на заменимые и незаменимые. Оптическая активность. Методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот: общие и частные. Промышленные методы синтеза представителей незаменимых (метионина, триптофана, лизина и др.) и глутаминовой аминокислот.

Физические и химические свойства  $\alpha$ -аминокислот. Амфотерность, биполярный ион. Селективные реакции аминокислот с каждой из функциональных групп. Образование медных комплексов, синтез лактамов, ди-, олиго- и полипептидов. Общие представления о строении белков.

$\beta$ -Аминокислоты.  $\beta$ -Аланин, биологическая роль, получение из эфира  $\beta$ -нитроакриловой кислоты.

$\gamma$ -Аминокислоты. Получение: гидролиз  $\alpha$ -пирролидона (бутиролактама), восстановление метилового эфира  $\gamma$ -нитромасляной кислоты. Области практического применения. Сравнительные свойства  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминокислот (по отношению к нагреванию).

Синтетические полиамидные волокна. Синтез. Капрон. Найлон. Народнохозяйственное значение синтетических высокомолекулярных соединений.

Алифатические diaзосоединения: особенности их электронного строения. Методы синтеза. Физические и химические свойства. Диазометан. Метилирование диазометаном соединений с активными атомами водорода.

Соединения циана. Нитрилы. Ацетонитрил. Получение. Свойства. Тетрацианэтилен. Изонитрилы. Кислородные соединения циана.

Производные угольной кислоты. Фосген. Мочевина (получение, свойства, применение).

## **2 Карбоциклические соединения**

### ***Алициклы***

Циклоалканы. Общие сведения об алициклах: классификация (моно-, би-, полициклические и спирановые соединения). Номенклатура. Особенности электронного строения, конформационные особенности, типы напряжения, виды стереоизомерии в циклах.

Общие методы синтеза: дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных углеводородов, циклизация алифатических дикарбоновых кислот, взаимодействие дигалогенпроизводных углеводородов с натриймалоновым и ацетоуксуным эфирами. Реакционная способность циклоалканов в зависимости от размера цикла. Реакции присоединения, типичные для малых циклов: каталитический гидрогенолиз, галогенирование, гидрогалогенирование. Реакции замещения, типичные для циклопентанов и циклогексанов. Окисление циклов. Реакции расширения и сужения циклов. Изомеризация циклоалканов. Изменение соотношения реакций присоединения - замещения в ряду: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.

Производные малых циклов, представляющие практический и теоретический интерес (антибиотик оксиметилциклопропенон, циклопропенилиден и др.).

Циклопентаны и циклогексаны. Конформационный анализ производных циклогексана. Влияние стереохимических факторов на реакционную способность и пути превращения циклогексанов (*цис*- и *транс*-2-хлорциклогексаноны и другие соединения).

Замещённые циклопентаны и циклогексаны в молекулах моно- и полициклических терпеноидных и стероидных соединений.

Средние циклы. Конформационные особенности средних карбоциклов.

Би- и полициклы. Типы бициклических структур (циклы изолированные, конденсированные, мостиковые, спирановые). Адамантан, кубан, тетраэдран.

Терпеноиды. Классификация, правило Ружички. Монотерпеноиды. Ациклические монотерпеноиды. Представители (гераниол, цитраль). Биологические методы борьбы с насекомыми - вредителями сельского хозяйства (биологические стерилизаторы, аттрактанты).

Моно- и бициклические терпеноиды. Ментан. Лимонен. Пинен. Камфара: синтез из  $\alpha$ -пиненов. Каротиноиды. Витамин А. Стероиды. Витамин Д. Биологическое значение.

### ***Ароматические соединения***

Арены, их типы: моно-, полиядерные и полиарилированные соединения. Представители: бензол, толуол, о-, м- и п-ксилолы, мезитилен, дифенил, трифенилметан. нафталин, антрацен, флюорен и др. Источники: каменный уголь, нефть. Синтез аренов из алканов, ацетиленов. Синтез гомологов бензола из галогенпроизводных (реакция Вюрца-Фиттига); из ароматических углеводородов и галогеналканов (реакция Фриделя-Крафтса) или алкенов. Синтез изопропилбензола, стирола; их значение.

Строение бензола. Структурная формула Кекуле, её недостатки; формулы Дьюара, Тиле. Современные представления о строении бензола. Химические и физико-химические методы исследования. Квантово-химический анализ. Молекулярные орбитали. Понятие об

ароматической связи. Валентные изомеры бензола (дьюаровский бензол, призмат, бензвален). Строение гомологов бензола, аренов с конденсированными ядрами (нафталин, антрацен). Правило ароматичности Хюккеля. Энергия стабилизации бензола и других аренов. Изомерия в ряду бензола.

Реакции аренов, ведущие к неароматическим соединениям: гидрирование, хлорирование, озонлиз, окисление.

Электрофильное замещение в ряду аренов (изотопный обмен с помощью протонных кислот, нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу и другие превращения, генерирование электрофильных частиц, ответственных за протекание реакций), влияние заместителей на ориентацию и скорости реакции замещения; согласованная и несогласованная ориентация в ряду производных бензола. Направленный синтез ди- и полизамещённых бензолов.

Реакции с участием боковых цепей аренов: галогенирование, нитрование, окисление, дегидрирование с участием бензильных связей С-Н. Ди- и триарилметаны: синтез и свойства. Трифенилметил-катион, -анион, -радикал.

**Галогеноарены.** Методы введения фтора, хлора, брома, йода в молекулы аренов. Физические свойства. Электронное строение хлор- и бромбензолов: распределение электронной плотности с участием -I и +C-эффектов. Двойственная природа галогена. Галогенарены в реакциях электрофильного замещения: их активность и ориентирующее влияние галогенов.

Нуклеофильное замещение галогенаренов: взаимодействие со щелочами и амидами, участие производных дегидробензола (аринов) в таких реакциях, условия этих реакций. Галогенарены в реакциях металлорганических соединений, образование производных содержащих поливалентный йод.

Хлорирование толуола в боковую цепь. Условия и механизм реакций. Сравнительная реакционная способность галогена в боковой цепи и в ароматическом кольце.

Области практического применения ароматических галогенопроизводных. Гексахлоран, ДДТ.

**Ароматические сульфокислоты.** Реакции сульфирования. Сульфирующие реагенты. Сульфирование бензола: механизм. Обратимость и селективность сульфирования аренов. Сульфирование толуола, нафталина (термодинамический и кинетический контроль). Строение сульфокислот: взаимодействие сульфогруппы с ароматическим кольцом. Ориентирующее влияние сульфогруппы. Арилсульфокислоты в реакциях замещения в ароматическом кольце. Замещение сульфогруппы (гидроксилирование). Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры, их синтез и превращения. Производные арилсульфокислот как сульфамидные лекарственные препараты, биоразрушающие детергенты. Синтетические моющие средства.

**Нитроарены.** Синтез моно- и полинитроаренов. Нитрующие агенты; механизм электрофильного нитрования аренов, генерирование катиона нитрония в условиях нитрования аренов. Побочные превращения при нитровании аренов. Нитрование бензола, алкил-, галоген-, нитробензолов, нафталина, условия процесса.

Строение нитроаренов, сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом. Ориентирующее влияние нитрогруппы. Влияние нитрогруппы на подвижность водородных атомов метильной группы в *o*-, *p*-нитротолуоле и подвижность атома хлора в *o*-, *p*-нитрохлорбензолах.

Ди-, три- и полинитробензолы; участие полинитросоединений в образовании комплексов с переносом заряда. Нуклеофильное замещение водорода, галогена в нитроаренах. Комплексы Мейзенгеймера.

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи. Фенилнитрометан. Таутомерия (нитро- и аци-формы нитросоединений).

Практическое значение ароматических нитросоединений.

**Ароматические амины.** Типы ароматических аминов. Реакция Зинина. Способы получения: восстановление нитросоединений (восстановители, промежуточные продукты при восстановлении в щелочной среде), аминирование галогенпроизводных. Промышленные и лабораторные синтезы ариламинов. Бензидиновая перегруппировка. Физические свойства. Строение анилина и других аминоаренов. Сопряжение аминогруппы с ароматическим ядром. Влияние электронных (электронодонорные и электроноакцепторные заместители в кольце) и стерических факторов на основностьаминоаренов. Ориентирующее влияние аминогруппы.

Химические свойства аминоаренов. Реакции с участием аминогруппы. Образование солей, алкилирование, арилирование, ацилирование, конденсации с альдегидами и кетонами (образование азометинов), хлороформом (синтез изонитрилов); синтезы с участием азометинов. Механизм реакции ацетилирования; влияние основности аминов и активности ацилирующего агента на скорость реакции. Значение этой реакции. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой.

Реакции электрофильного замещения за счет ароматического кольца. Галогенирование анилина. Сульфирование анилина (влияние концентрации серной кислоты и соотношения реагирующих веществ на результат сульфирования) и нафтиламинов. Нитрование. Нитрозирование.

**Ароматические диазо- и азосоединения.** Реакция диазотирования, условия её проведения в зависимости от основности ароматических аминов, диазотирующие агенты, механизм. Строение диазосоединений. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония.

Реакции замещения диазогруппы, протекающие с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано- и нитро группы. Арилдиазониевые соли как предшественники металлорганических соединений.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление (препаративный метод получения фенилгидразина), азосочетание. Триазены, превращения в соли диазония. Механизм реакции азосочетания; условия реакций, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от pH среды. Индикаторы (метилоранжевый), кислотно-основные свойства. Синтез азокрасителей на волокне (холодное крашение); методы крашения. Восстановление азосоединений. Практическое значение азокрасителей.

### ***Ароматические оксисоединения.***

**Фенолы.** Лабораторные и промышленные методы синтеза фенолов: замещение сульфогруппы и галогена гидроксилом, каталитическое окисление изопропилбензола (кумольный метод). Физические свойства фенолов. Строение: сопряжение гидроксильной группы с ароматическим ядром. Ориентирующее влияние гидроксильной группы. Химические свойства. Реакции за счёт гидроксильной группы. Кислотность фенолов, зависимость её от природы заместителей в ароматическом кольце. Сравнение свойств спиртов и фенолов. Взаимодействие с металлами, щелочами, хлоридом железа (III) (качественная реакция), реакции алкилирования и ацилирования.

Высокая активность фенолов и нафтолов в реакциях электрофильного замещения. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование фенола. Карбоксилирование (реакция Кольбе), механизм. Взаимодействие с хлороформом в щелочной среде (реакция Реймера-Тимана). Практическое использование фенолов и нафтолов. Фенолформальдегидные смолы. Окислительные превращения фенолов. Стабильные радикалы из фенолов. Производные фенола как антиоксиданты.

Двух- и трёхатомные фенолы: пирокатехины, резорцин, гидрохинон, флороглюцин; их применение в синтезе красителей, в качестве ингибиторов и фотопроявителей.

**Хиноны:** *n*- и *o*-бензохиноны: получение, строение, химические свойства (реакции с хлористым водородом, анилином, уксусным ангидридом, диенами). Сравнение свойств хинонов и  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельных кетонов. Хингидрон (молекулярное соединение хинона и гидрохинона), строение. Хлоранил, его окислительные свойства. Производные хинонимина. Нафтохиноны. Витамины группы К. Антрахинон: синтез, строение, свойства, 1- и 2-сульфо-кислоты антрахинона, 1- и 2-оксиантрахиноны. Превращение антрахинона в ализарин. Протравное крашение ализарином.

***Ароматические альдегиды и кетоны.*** Способы получения: окисление гомологов бензола, гидролиз арилдихлорметанов, восстановление хлорангидридов кислот, формилирование и цианирование замещённых бензола. Физические свойства.

Строение (сопряжение карбонильной группы с ароматическим кольцом, ориентирующее влияние карбонильной группы). Реакции электрофильного замещения за счёт кольца: нитрование. Реакции, характерные для альдегидной группы: с бисульфитом натрия, синильной кислотой, аминами, фенилгидразином, гидроксиламином, СН-кислотами, реакции Канниццаро, Перкина, бензоиновая конденсация (Зинин).

Синтез соединений трифенилметана. Трифенилметановые красители: малахитовый зелёный, кристаллический фиолетовый. Связь между строением и цветом (изменение окраски в кислой среде).

Коричный альдегид, его получение и свойства (реакции 1,2- и 1,4-присоединения, участие в диеновом синтезе).

Способы получения жирноароматических и ароматических кетонов: ацилирование ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса): механизм реакции. Синтез кетонов на основе фосгена. Бензофенон: синтез, реакции со щелочными металлами (металлкетилы).

Реакции за счёт карбонильной группы кетонов. Синтез оксимов. Геометрическая изомерия. Перегруппировка оксимов в амиды кислот (перегруппировка Бекмана).



**Ароматические карбоновые кислоты.** Одноосновные ароматические кислоты. Общие методы синтеза (окисление толуола и его замещённых, гидролиз арилтрихлорметанов и нитрилов). Физические свойства. Строение. Сопряжение карбоксильной группы с ароматическим ядром: влияние заместителей в ароматическом кольце на константу кислотности. Ориентирующее влияние карбоксильной группы на ароматическое кольцо. Реакции за счёт бензольного кольца (нитрование). Реакции за счёт карбоксильной группы: образование солей, амидов, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров.

Бензойная кислота, её производные: хлористый бензоил, перекись бензоила, продукты замещения в ядре. Надбензойная кислота - окислительный агент. Перекиси ацилов как инициаторы радикальных реакций и реакций полимеризации.

Коричная кислота, её получение, свойства. *o*-, *m*- и *n*-аминобензойные кислоты. Антраниловая кислота. Оксикарбоновые кислоты. Салициловая кислота: синтез (реакция Кольбе), получение производных по гидроксилу и карбоксилу. Лекарственные препараты на основе салициловой кислоты. Аспирин, салол, ПАСК. Галловая кислота. Дубильные вещества. Оксинафтойные кислоты (значение для синтеза азокрасителей).

Двухосновные ароматические кислоты. Фталевый ангидрид (его синтез из нафталина и *o*-ксилола), фталимид, его применение в реакции Габриэля. Фенолфталеин. Флуоресцеин. Глифталевые смолы. Полиэфирные волокна - лавсан (терилен).

Жирноароматические карбоновые кислоты. Нафтилуксусная кислота как стимулятор роста растений.

### **3 Гетероциклические соединения.**

#### ***Природа ароматичности ненасыщенных гетероциклов, их классификация.***

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом - пиррол, фуран, тиофен. Взаимные переходы (реакция Ю.Ю. Юрьева). Зависимость свойств от природы гетероатомов (кислотно-основные свойства, участие в реакциях присоединения и электрофильного замещения). Реакции гидрирования и окисления. Фуран и ацетилпиррол в диеновом синтезе. Ориентация реакций электрофильного замещения в пятичленных гетероциклах.

Пиррол. Способы получения (каталитическое аминирование фурана, из аммониевых солей слизиной кислоты). Особенности строения и химических свойств (восстановление, галогенирование, сульфирование, нитрование (условия реакции)). Свойства пирролкалия и пирролмагнийгалогенидов. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Реакции карбоксилирования. Распространение в природе соединений, содержащих пиррольное кольцо. Порфирин. Гемин, гемоглобин, хлорофилл, их биологическое значение. Фотосинтез: принципиальная сущность, значение для жизни нашей планеты.

Фуран и его производные. Методы синтеза (из фурфурола и слизиной кислоты). Строение и химические свойства: гидрирование, галогенирование, сульфирование, нитрование (электрофильное присоединение, механизм), диеновый синтез. Фурфурол, синтез, свойства, применение.

Тиофен и его производные. Методы синтеза: из ацетиленов и серы, из бутана и серы. Строение и химические свойства. Гидрирование. Реакции электрофильного замещения (галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование).

Ароматичность тиофена. Изменение ароматических свойств в ряду тиофен, пиррол, фуран.

### Пятичленные гетероциклы с конденсированными бензольными кольцами.

Индол. Методы синтеза: термическая конденсация анилина и ацетилен (Чичибабин), каталитическая циклизация фенилгидразонов, алифатических альдегидов или кетонов (Фишер). Строение. Химические свойства: восстановление, протонная подвижность водорода NH-группы, реакции электрофильного замещения в ядро индола (сравнение с поведением пиррола). Индолилмагний бромид, индолилнатрий, их реакции. Биологическое значение производных индола: триптофана, серотонина, индолилуксусной и индолилпропионовой кислот.

Кислородные соединения индола (оксиндол, индоксил, изатин). Методы синтеза, строение, химические свойства. Кето-енольная таутомерия. Индиго, его синтез на основе анилин на или антраниловой кислоты. Строение. Индиговые красители. кубовое крашение.

### ***Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами: пиразол, имидазол, изоксазол, тиазол. Понятие о триазолах и тетразолах.***

Пиразол. Получение: конденсация ацетилен с диазометаном (реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения), конденсация гидразина с  $\beta$ -дикетонами, взаимодействие гидразина с  $\alpha$ -ацетиленовыми карбонильными соединениями. Химические свойства: кислотнo-основные свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Сравнительная оценка реакционной способности пиразола и пиррола. Фармакологически активные соединения: антипирин, пирамидон, анальгин.

Имидазол и его производные. Методы синтеза: взаимодействие  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с аммиаком и альдегидами, конденсация глиоксаля с аммиаком в присутствии формальдегида.

Строение и реакционная способность: кислотнo-основные свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Гистидин, биологическая роль. Бензимидазол, фармакологическая активность, дибазол.

Изоксазол и его производные. Получение конденсацией гидроксилamina (или его производных) с пропаргиловым альдегидом. Изоксазолидины, синтез. Оксазол. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Тиазол и его производные. Синтез на основе реакции  $\alpha$ -галогенозамещённых альдегидов и кетонов с амидами тиокислот. Витамин В<sub>1</sub>. Антибиотики (тетрациклин, стрептомицин, левомецитин, пенициллин).

Понятие о пятичленных гетероциклах с несколькими гетероатомами- триазолах и тетразолах.

### ***Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.***

Пиридин и его производные, их нахождение в природе, синтез из каменноугольной смолы. Строение пиридина. Химические свойства. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом, серным ангидридом. Окислительные и восстановительные реакции производных пиридина. Электрофильное замещение в ядро пиридина (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Окись пиридина, её использование в синтезе. Реакции нуклеофильного замещения (взаимодействие с амидом натрия, гидроксидом калия, фениллитием). Таутомерия  $\alpha$ - и  $\gamma$ -окси- и аминопиридинов. СН-кислотность

пиколинов и пиридиниевых солей. Фармакологическая активность производных пиридина. Сульфидин. Никотиновая кислота. Витамин РР.

Хинолин. Синтез Скраупа. Поведение в реакциях окисления, восстановления, сульфирования, нитрования. 8-Оксихинолин, синтез и использование в аналитической химии. Хинолин в реакциях нуклеофильного замещения (аминирование амидом натрия).  $\alpha$ -Метилхинолин в реакциях конденсации с карбонильными соединениями.

Акридин и его производные (риванол, акрихин). Области практического использования.

Алкалоиды. Распространение в природе. Работы Орехова. Алкалоиды группы пиридина и пиперидина: кокаин, никотин, анабазин, хинин (Вудвард, Деринг), плазмохинин. Фармакологическая активность.

Пиран и его производные.  $\alpha$ -Пиран. Кумарин, дикумарин.

***Шестиленные гетероциклы с двумя гетероатомами***. Важнейшие представители: пиримидин, пиазин, оксазин, тиазин. Диазины и их производные.

Пиримидины, их роль в природе. Урацил, тимин, цитозин (строение, двойственное реагирование); их роль как компонентов нуклеиновых кислот. Противоопухолевые препараты ряда пиримидина (фторпроизводные урацила и тимина).

Барбитуровая кислота, получение, химические свойства (двойственное реагирование). Барбитураты (веронал, люминал), их фармакологическая активность.

Пурин и его производные. Мочевая кислота, получение, строение, свойства. Аденин, гуанин, ксантин, гипоксантин. Физиологическая активность.

Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК). Физиологическая роль. Компоненты нуклеиновых кислот: нуклеозиды и нуклеотиды; их роль в первичной структуре нуклеиновых кислот. Принцип построения ДНК и РНК. Вторичная структура нуклеиновых кислот, представление о механизме передачи генетической информации.

## Рекомендуемая литература

### Основная литература

- 1) Реутов, О.А. Органическая химия. В 4 ч. / А.Л. Курц, К.П. Бутин, О.А. Реутов .— 7-е изд. (эл.) .— М. : Лаборатория знаний, 2017 .— 570 с.
- 2) Травень, В. Ф. Органическая химия : учебное пособие : в 3 томах / В. Ф. Травень. — 4-е, изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2015.
- 3) Тюкавкина Н.А. и др. Органическая химия. Специальный курс. Кн.1,2. Дрофа, 2008.
- 4) Шабаров Ю.С. Органическая химия. Ч. 1,2. М., Химия. 2004.

### Дополнительная литература:

- 1) Берестовицкая В. М. Химия гетероциклических соединений./ Берестовицкая В. М., Липина Э.С. Под ред. Спириной Т.С. – М: Лань, 2019 г.
- 2) Минкин В и др. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, Феникс, 1997.
- 3) Браун Д. и др. Спектроскопия органических веществ. М., Мир, 1992.
- 4) Тюкавкина Н.А. и др. Органическая химия. ГЭОТАР-Медиа, 2019 г.

### Вопросы:

1. Алканы: строение, номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Лабораторные и промышленные способы получения. Механизм реакции радикального замещения.
2. Спирты. Строение. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Общие методы синтеза спиртов. Механизмы реакции элиминирования. Правило Зайцева.
3. Промежуточные реакционно-способные частицы в органической химии. Ряды устойчивости и реакционной способности.
4. Алкены. Строение. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Лабораторные и промышленные способы получения. Механизм реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова.
5. Углеводы. Моносахариды: классификация, структура, изомерия, общие химические свойства. Реакции полуацетальной гидроксильной группы.
6. Циклоалканы. Строение. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Общие методы синтеза. Особенности реакционной способности малых циклов.
7. Карбоновые кислоты и их производные. Изомерия, номенклатура. Физические и химические свойства. Методы синтеза. Механизм реакции этерификации.
8. Арены, их типы. Особенности строения. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Лабораторные и промышленные способы получения. Механизм реакции электрофильного замещения.
9. Сложные эфиры. Особенности строения. Свойства. Механизмы реакции кислотного и щелочного гидролиза.
10. Классификация органических реакций: по характеру структурных изменений; по типу разрыва связи; по характеру реагирующих частиц. Термодинамический и кинетический контроль протекания реакций.
11. Галогеноалканы. Строения. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Синтез и использование в тонком органическом синтезе. Механизмы нуклеофильного замещения.
12. Альдегиды и кетоны. Строение. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Общие методы синтеза. Механизм реакции альдольно-кетоновой конденсации.
13. Реакционная способность органических веществ на основе представлений о взаимном влиянии атомов в молекуле согласно четкой взаимосвязи строение-свойства. Взаимное влияние атомов в молекулах и способы его передачи.
14. Алкины. Строения. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Лабораторные и промышленные способы получения. Механизм реакции гидратации ацетилена.
15. Нитросоединения. Электронное строение нитрогруппы. Методы синтеза. Физические и химические свойства. Реакция Зинина.
16. Представления о кислотности и основности органических соединений. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Принцип Пирсона.
17. Алкадиены, их типы. Особенности строения. Номенклатура. Изомерия. Физические и химические свойства. Натуральный и синтетический каучуки. Механизмы 1,2 и 1,4 электрофильного присоединения.
18. Амины: их электронное строение. Изомерия. Номенклатура. Общие методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов. Реакция с азотистой кислотой.
19. Взаимное влияние атомов в молекуле. Основные понятия об электронных эффектах.

Индуктивный эффект и эффект поля. Сопряжение и сверхсопряжение (гиперконъюгация) и их описание в рамках теории резонанса и метода молекулярных орбиталей.