

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждения высшего образования  
«Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство)»

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ  
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

НАУЧНАЯ СПЕЦИАЛЬНОСТЬ: 1.4.3 Органическая химия

ФОРМА ОБУЧЕНИЯ: очная

Москва – 2023

## 1. Общие положения

Прием вступительных испытаний регламентирован Правилами приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

## 2. Цели вступительных испытаний

Выявление специальных знаний, полученных в процессе получения высшего образования в специалитете и(или) магистратуре, научного потенциала и объективной оценки способности лиц, поступающих в аспирантуру.

## 3. Критерии выставления оценок по результатам выполнения экзаменационных заданий по специальной дисциплине

Максимальное количество баллов за вступительные испытания – 100 баллов

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания – 50 баллов

| <b>КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ</b>   | <b>БАЛЛ</b> |
|--|-------------|
| Дан полный, развёрнутый ответ на поставленный вопрос, показана совокупность осознанных знаний об объекте, проявляющаяся в свободном ориентировании понятиями, умении выделять существенные и несущественные его признаки, причинно-следственные связи. Знание об объекте демонстрируется на фоне понимания его в системе данной науки и междисциплинарных связей. Ответ формулируется в терминах науки, изложен литературным языком, логичен, доказателен, демонстрирует авторскую позицию.  | 95-100      |
| Дан полный, развёрнутый ответ на поставленный вопрос, показана совокупность осознанных знаний об объекте, доказательно раскрыты основные положения темы; в ответе прослеживается чёткая структура, логическая последовательность, отражающая сущность раскрываемых понятий, теорий, явлений. Знание об объекте демонстрируется на фоне понимания его в системе данной науки и междисциплинарных связей. Ответ изложен литературным языком в терминах науки. Могут быть допущены недочёты в определении понятий, исправленные самостоятельно в процессе ответа. | 85-94       |
| Дан полный, развёрнутый ответ на поставленный вопрос, показано умение выделить существенные и несущественные признаки, причинно-следственные связи. Ответ чётко структурирован, логичен, изложен литературным языком в терминах науки. Могут быть допущены недочёты и незначительные ошибки, исправленные самостоятельно в процессе ответа.  | 76-84       |
| Дан полный, но недостаточно последовательный ответ на поставленный вопрос, но при этом показано умение выделить существенные и несущественные признаки и причинно-следственные связи. Ответ логичен и изложен в терминах науки. Допущены ошибки в раскрытии понятий, употреблении терминов. Речевое оформление требует поправок,   | 65-75       |

|   |           |
|---|-----------|
| коррекции.  |           |
| Дан неполный ответ, логика и последовательность изложения имеют существенные нарушения. Допущены грубые ошибки при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений, вследствие непонимания их существенных и несущественных признаков и связей. В ответе отсутствуют выводы. Умение раскрыть конкретные проявления обобщённых знаний не показано. Речевое оформление требует поправок, коррекции.  | 50-64     |
| Дан неполный ответ, представляющий собой разрозненные знания по теме вопроса с существенными ошибками в определениях. Присутствует фрагментарность, нелогичность изложения. Не понимает связь данного понятия, теории, явления с другими объектами дисциплины. Отсутствуют выводы, конкретизация и доказательность изложения. Речь неграмотная. Дополнительные и уточняющие вопросы не приводят к коррекции ответа не только на поставленный вопрос, но и на другие вопросы дисциплины. | 49 и ниже |

#### 4. Список тем специальной дисциплины

### РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Тема 1.1. Основные понятия органической химии Определение органической химии.

Причины многообразия органических соединений. Источники органического сырья. Выделение, очистка и основные константы органических соединений. Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения.

Основные положения теории строения органических соединений. Основные типы структурных фрагментов органических молекул: простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы. Органические ионы. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Гомологические ряды. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия. Молекулярные модели. Значение теории строения для развития органического синтеза.

Классификация органических соединений исходя из их структуры и на основе характера функциональной группы.

Понятие о номенклатуре органических соединений, ее разновидности.

Гибридные состояния атома углерода и других атомов в органических соединениях. Атомно-орбитальные модели органических соединений.

Тема 1.2. Электронные представления в органической химии Основные понятия об электронном и пространственном строении молекул. Химиче-

ская связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Понятие о локализованных и делокализованных связях, типы молекул с делокализованными связями. Типы химических связей: ионная (электровалентная или гетерополярная), ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия (межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи), ковалентная (гомополярная) углерод-углеродная связь. Структура Льюиса и формальный заряд атома. Разновидности ковалентной связи (координационная и семиполярная). Проявление характеристичности и аддитивности свойств атомов и связей. Характерные свойства ковалентных связей: направленность, полярность, поляризуемость. Важные количественные характеристики ковалентных связей: энергия и длина. Методы описания электронного строения молекул - метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС).

Теория резонанса как важный этап в формировании теоретических представлений в

органической химии. Правила, учитывающие важность вклада предельных структур в описание резонансного гибрида. Оценка относительной стабильности резонансных структур. Молекулярные орбитали, способы их описания:  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, банановые связи; локализованные и делокализованные МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом, спиновая плотность. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты. Типы сопряжения. Правила, определяющие знак и величину I- и M-эффектов. Эффект сверхсопряжения.

Тема 1.3. Строение и реакционная способность органических соединений.

Классификация реакций по изменениям углеродного скелета, на основе природы реагирующих частиц, на основе связывания или удаления структурных элементов, на основе окислительно-восстановительного характера реагентов, на основе кинетики реакции. Цепные, равновесные, многостадийные и параллельные реакции. Радикальные и ионные реакции; факторы, благоприятствующие течению этих реакций. Перициклические реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

Классификация реагентов: радикальные, нуклеофильные и электрофильные. Нуклеофильные реагенты: H-, C-, N-, O-, P-, S-нуклеофилы, галогенид-ионы. Электрофильные реагенты: H-, V-, C-, N-, O-, S-электрофилы.

Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Сопряженные кислоты и основания. Кислотно-основные равновесия (на примере спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и аминов). Константа кислотности ( $pK_a$ ). Влияние заместителей на кислотность и основность органических соединений. Принцип ЖМКО (Пирсон).

Промежуточные частицы, переходное состояние и механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль. Теория столкновений и теория переходного состояния. Принцип микроскопической обратимости одно- и многостадийных реакций

Статический и динамический подходы в изучении электронного строения и реакционной способности молекул. Статический подход: индексы реакционной способности - эффективный заряд, свободная валентность, энергия граничных МО. Молекулярные диаграммы. Динамический подход: учет реагента, субстрата, среды и их взаимного влияния; энергетический профиль реакции; энергия активации, энергия переходного строения, тепловой эффект.

Тема 1.4. Физические и физико-химические методы исследования в органической химии.

Колебательная спектроскопия: природа ИК спектров, групповые характеристические частоты.

Электронная спектроскопия: природа спектров, понятие о хромофорах и ауксохромах.

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

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

Понятие о методе дипольных моментов.

Тема 1.5. Выделение, очистка и идентификация органических соединений.

Очистка органических веществ. Перекристаллизация, возгонка, различные виды перегонки, хроматография в тонком слое, экстракция соединений из растворов, простая многократная экстракция твердых веществ.

Определение показателя преломления. Определение температуры плавления в капилляре. Использование физико-химических методов анализа для идентификации органических соединений.

## РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

### Тема 2.1. Алканы.

Гомологический ряд, номенклатура, изомерия, алкильные радикалы (первичные, вторичные, третичные).

Природные источники. Перегонка и крекинг нефти. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца. Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы. Вращательная изомерия, конформации и их относительные энергии. Проекция Ньюмена. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Спектральные характеристики.

Химические свойства алканов. Гомолитический тип разрыва связи. Свободные радикалы, качественная трактовка их электронного строения, факторы, определяющие их относительную стабильность, основные химические превращения радикалов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование (причина различной скорости галогенирования в зависимости от природы галогена), сульфохлорирование, нитрование (газофазное и жидкофазное), окисление (химические превращения промежуточно образующихся первичных, вторичных и третичных гидропероксидов).

Гетеролитический тип разрыва связей в алканах. Карбокатионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность. Основные пути превращения карбокатионов (перегруппировки в результате гидридного и метильного сдвигов, отрыв протона, встреча с нуклеофилом).

Основные пути использования алканов.

### Тема 2.2. Алкены.

Электронное строение, типы изомерии простых алкенов. Номенклатура, правила *E*, *Z*- системы. Относительная устойчивость изомерных алкенов, ее количественная оценка.

Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное гидрирование алкинов (селективные катализаторы гидрирования алкинов до алкенов), дегидрогалогенирование и правило Зайцева, дегалогенирование, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), дегидратация спиртов (дегидратирующие агенты,  $E_1$ -механизм, недостатки жидкофазной дегидратации, понятия "региоселективная и региоспецифическая реакции"), превращение карбонильной группы в группу  $C=C$  (реакция Виттига), реакция Хека. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов.

Понятие о механизмах химических превращений алкенов. Гидрирование в присутствии катализаторов (Сабатье-Сандеран), гомогенное гидрирование. Присоединение электрофильных реагентов по связи  $C=C$ : кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Механизм электрофильного присоединения:  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы, стереохимия процесса. Реакции сопряженного присоединения. Правило Марковникова и его интерпретация с точки зрения классической электронной теории (статический и динамический эффекты). Обращение ориентации присоединения бромистого водорода (по Карашу) как результат изменения механизма реакции (перекисный эффект). Расширенное толкование правила Марковникова. Радикальные реакции алкенов.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора (боранов). Региоспецифические гидроборирующие агенты (дисиамилборан, тексилборан). Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, карбонильные соединения и алкилгалогениды.

Окислительные превращения алкенов: эпоксирирование (реакция Прилежаева), цис-гидроксилирование (реакция Вагнера), расщепление  $C=C$ -связи (окисление хромовой кислотой, озонлиз - окислительная и восстановительная обработка озонидов). Полимериза-

ция: катионная, анионная, свободнорадикальная и координационная. Теломеризация.

Реакции алкенов по аллильному положению: хлорирование, бромирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная  $\pi$ -электронная система,  $p$ ,  $\pi$ -сопряжение, качественное описание в терминах теории МО и характер распределения электронной плотности в аллильных катионе, радикале и анионе.

Тема 2.3. Алкадиены Номенклатура, классификация и изомерия.

Важнейшие 1,3-диены и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Специальные методы получения дивинила (из этилового спирта по Лебедеву), изопрена (из ацетона и ацетилену по Фаворскому). Конформации сопряженных диеновых углеводородов. Электронное строение: сопряжение кратных связей ( $\pi, \pi$ -сопряжение), представление о делокализованных  $\pi$ -МО сопряженных диенах. Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов; ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля. Диеновый синтез. Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Разновидности линейной полимеризации и ее техническое значение. Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Полиены. Каротиноиды. Тема 2.4. Алкины.

Номенклатура и изомерия алкинов.

Способы образования тройной связи. Карбидный и пиролитический методы получения ацетилену.

Описание тройной связи на основе представления об  $sp$ -гибридизации. Физические свойства и основные спектральные характеристики алкинов.

Химические свойства алкинов: кислотность 1-алкинов и реакции, основанные на подвижности метилового водорода (образование ацетиленидов, реактивов Июича, реакции Фаворского и Реппе на основе ацетилену). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Способы селективного гидрирования алкинов в *цис*- и *транс*-алкены, каталитическое гидрирование до алканов, реакция Кучерова, присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогеноводородов, цианистого водорода. Превращение ацетилену в винилацетилен, промышленное значение этой реакции.

Тема 2.5. Моноциклические углеводороды.

Классификация и номенклатура, структурная изомерия.

Методы синтеза насыщенных циклов: из дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие диазометана с алкенами, синтеза на основе малонового эфира (синтез Перкина) и дикарбоновых кислот (конденсация диэфиров по Дикману и динитрилов по Торпу), диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Расширение и сужение циклов (Демьянов, Фаворский).

Пространственное строение циклоалканов. Особенности пространственного и электронного строения циклопропанового кольца. Конформации циклобутана и циклопентана. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи. Геометрическая и оптическая изомерия производных малых и нормальных циклов.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Химические свойства циклобутана, циклопентана, циклогексана. Особые свойства циклопропана. Общие представления о средних и макроциклах. Трансанулярные реакции.

Тема 2. 6. Полициклические насыщенные углеводороды.

Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными цикла-

ми, спирановые системы, конденсированные и мостиковые углеводороды.

## Тема 2.7. Ароматические бензоидные углеводороды.

Классификация бензоидных углеводородов. Бензол и его гомологи, номенклатура, изомерия. Источники ароматических углеводородов.

Электронное строение бензольного кольца.

Особенности химического поведения бензола. Относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимия гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена ("необратимый катализ" Зелинского). Радикальное хлорирование. Озонолиз.

Ароматичность. Критерии ароматичности: энергетические, магнитные, структурные. Правило Хюккеля.

Физические свойства и основные спектральные характеристики бензола и его гомологов.

Реакции, идущие с сохранением ароматичности. Ароматическое электрофильное замещение: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, дейтерирование, хлорметилование, формилирование. Представление об их механизме и его экспериментальное обоснование. Значение этих реакций для переработки ароматических углеводородов. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции, заместители 1 и 2 рода, согласованная и несогласованная ориентация.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакции алкилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига, алкилирующие агенты. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных аренииевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции с участием боковых цепей алкилбензолов: радикальное замещение в  $\alpha$ -положении заместителя - галогенирование, нитрование, дегидрирование, окисление. Бензильная  $\pi$ -электронная система. Стирол, фенилацетилен.

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

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

Фенантрен, изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о природных соединениях с ядром фенантрена.

Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводородов, их электронное строение и факторы, определяющие их относительную стабильность. Ди- и трифенилметановые красители. Стилбен, толан.

Дифенил, способы его получения, строение. Представление о влиянии заместителей на легкость вращения и степень копланарности бензольных колец. Ароматичность дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Атропоизомерия в ряду дифенила.

## РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕМЕНТЫ СТЕРЕОХИМИИ И ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

#### РАЗДЕЛ 4. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Тема 4.1. Моногалогенопроизводные алифатического ряда/Их номенклатура и изомерия.

Способы образования связи C-Hal: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы, галоформная реакция. Получение геминальных дигалогенпроизводных из карбонильных соединений и присоединением дигалогенкарбенов по двойной связи.

Отличительные особенности синтеза и свойств фторалканов. Полярность связи C-Hal и ее зависимость от природы атома галогена.

Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование. Представление о механизмах  $S_{N1}$ ,  $E_1$ ,  $S_{N2}$  и  $E_2$  как об "идеализированных" механизмах реакции нуклеофильного замещения и элиминирования и обоснование вкладов каждого из них данными кинетики и стереохимии. Зависимость соотношения продуктов реакции от природы и концентрации нуклеофила и основания, строения алкилгалогенида, природы растворителя, учет этих зависимостей в планировании синтеза с использованием химических свойств галогеналканов. Амбидентные ионы. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и кислотами Льюиса на примере реакции Фриделя-Крафтса как способ увеличения их электрофильной активности. Восстановление галогеналканов водородом, их взаимодействие с металлами: образование металлорганических соединений, реакция Вюрца.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Хлористый винил и хлорпропен. Способы их получения, химические свойства и применение.

Тема 4.2. Полигалогенопроизводные алифатического ряда Полихлорированные и полифторированные производные этилена, полимеры на их основе. Тефлон.

Тема 4.3. Ароматические галогенопроизводные Способы получения. Галогенирование ароматических углеводородов, синтез из со-

лей диазония. Реакции, затрагивающие связь углерод-галоген. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре, представление об их механизме. Взаимодействие арилгалогенидов с металлами: получение металлорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Дегидробензол и механизм кинезамещения. Реакции электрофильного замещения. Понятие об индукционном и мезомерном эффектах заместителей в ароматическом ряду. Эффекты атомов галогенов как заместителей.

Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбокатионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: получение хлорированием толуола, гидролиз.

#### РАЗДЕЛ 5. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Тема 5.1. Одноатомные насыщенные спирты

Номенклатура, изомерия, классификация.



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

Тема 5.2. Ненасыщенные спирты Правило Эльтекова-Эрленмейера. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические

свойства и особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Пропаргиловый спирт. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе.

Тема 5.3. Многоатомные спирты Гликоли: способы их получения, химические свойства: окисление тетраацетатом

свинца и иодной кислотой (реакция Малапрада), межмолекулярная гидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, его свойства. Ди- и полиэтиленгликоли.

Глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена; образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация с образованием акролеина. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит. Ксилит. Сорбит. Азотные эфиры многоатомных спиртов.

Тема 5.4. Фенолы. Ароматические спирты Фенол и его гомологи. Нафтолы. Номенклатура.

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенопроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола (Сергеев, Удрис).

Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухера). Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка (Фриса) сложных эфиров фенолов как способ ацилирования по кольцу. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолформальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, введение ацильной группы (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера-Тимана, Вильсмейера-Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

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

восстановление до дигидрорезорцина. Флюороглюцин: получение, образование эфиров, алкилирование иодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерным превращениям (реакция с  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$ ). Пирогаллол.

Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства.

## РАЗДЕЛ 6. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И ЭПОКСИДЫ

### Тема 6.1. Простые эфиры

Номенклатура, классификация. Способы получения, взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Образование гидроперекисей, их обнаружение и удаление. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан.

Виниловые эфиры. Получение из ацетилен и этилена. Гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами. Полимеризация.

Алкиловые эфиры фенолов: получение, расщепление при действии кислот и его механизм, перегруппировки. Алкоксигруппа как заместитель в реакциях электрофильного замещения. Дифениловый эфир: получение и применение.

### Тема 6.2. Эпоксиды Номенклатура, получение, свойства.

## РАЗДЕЛ 7. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Тема 7.1. Альдегиды и кетоны алифатического ряда

Номенклатура, классификация.

Способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкилароматических углеводородов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова), гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда-Зайцева). Восстановление нитрилов. Реакции карбоновых кислот и их производных с металлорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (Ружичка). Получение ароматических карбонильных соединений ацилированием ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса). Электронное строение группы  $\text{C}=\text{O}$ , распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Основные спектральные характеристики и физические свойства.

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

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альде-

гидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей (правило Попова). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл-кетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакция Канниццаро).

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

Тема 7.2. Альдегиды и кетоны ароматического ряда Способы синтеза. Бензоиновая конденсация. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Тема 7.3.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны Общие методы синтеза: окисление олефинов по аллильному положению и спиртов

аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений. Синтез акролеина дегидратацией глицерина. Электронное строение и его связь с реакционной способностью  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Химические свойства. Сходство и различие химических свойств  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами, восстановление металлами в присутствии источников протонов. Селективное окисление альдегидной группы. Реакции присоединения воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака, аминов, цианистого водорода, магнийорганических соединений. Реакция конденсации с  $CN$ -активными соединениями (реакция Михаэля).

Тема 7.4. Дикарбонильные соединения Номенклатура и классификация. Способы получения, основанные на реакциях окис-

ления, нитрозирования и конденсации.  $\alpha$ -Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, метилглиоксаль; образование устойчивых гидратов, катализируемые основаниями превращения в гидроксикислоты. Реактив Чугаева и комплексы металлов на их основе. Бензил, бензиловая группировка.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения, кето-енольная таутомерия.  $S$ - и  $O$ -алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов на примере ацетилацетона.

Тема 7.5. Хиноны Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и ди-

оксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Антрахинон: получение, представление о свойствах и применении.

## РАЗДЕЛ 8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Тема 8.1. Монокарбоновые кислоты и их производные Классификация и номенклатура.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и альдегидов, синтеза с использованием магний- и литийорганических соединений, окиси углерода малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот.

Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Физические свойства карбоновых кислот и их производных. Водородные связи и образование димерных ассоциатов.

Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителя в алкильной цепи или бензольном ядре. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, нитрилы. Представление о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа на примере реакции этерификации и омыления. Восстановление и галогенирование кислот (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Высшие карбоновые кислоты: маргариновая, пальмитиновая, стеариновая. Реакции замещения в бензольном ядре кислот ароматического ряда. Представление об основных путях использования карбоновых кислот. Мыла. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, реакция Розенмунда-Зайцева, реакции с магнийорганическими соединениями. Хлористый бензоил: получение, реакционная способность при взаимодействии с нуклеофилами, использование в качестве реагента бензоилирования. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, реакция Буво-Блана. Реакции пере-этерификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), реакция Перкина. Амиды: кислотно-основные свойства, причины пониженной кислотности по сравнению с аммиаком и аминами, основные пути превращения в амины (восстановление, реакция Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов и гидроксамовых кислот), реакция с азотистой кислотой (Буво), представление об основных путях использования амидов. Взаимопревращения амидов и нитрилов: каталитическое гидрирование, восстановление алюмогидридом лития, реакция с магнийорганическими соединениями. Амидины: причины повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

## Тема 8.2. Дикарбоновые кислоты

### Номенклатура и классификация.

Методы синтеза: окисление циклоалканов, алициклических спиртов и кетонов, ароматических и алкилароматических углеводов, гидролиз моно- и динитрилов, синтеза с использованием малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение щавелевой кислоты из формиата натрия.

Химические свойства. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Образование производных по одной и обоим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: реакции декарбоксилирования, декарбонилирования, окисления. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их синтетическое использование. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины повышенной легкости его протекания, конденсации с карбонильными соединениями. Свойства малонового эфира и их синтетическое использование: конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по кратной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натриймалонового эфира, превращение продуктов этих реакций в карбоновые кислоты (синтезы Конрада). Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бро-

мирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид и его применение для синтеза антрахинона и его производных, триарилметановых красителей; фталимид и его использование для синтеза аминов (реакция Габриэля) и антралиловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репелленты, пластификаторы. Терфталевая кислота, диметилтерефталат и его использование.

Тема 8.3. Непредельные моно- и дикарбоновые кислоты Классификация Методы получения  $\alpha$ ,  $\beta$  -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи  $C=C$ . Присоединение воды, аммиака, галогеноводородов, причины ориентации, наблюдаемой в этих реакциях. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Плексиглас. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Липиды, жиры. Олифа и другие высыхающие масла.

Способы получения малеиновой кислоты и ее ангидрида. Стереои́зомерия и взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявление стереои́зомерии в различиях их химических свойств и в пространственном строении продуктов их реакций, протекающих по связи  $C=C$ . Ацетилендикарбоновая кислота как диенофил в реакции Дильса-Альдера.

## РАЗДЕЛ 9. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Фосген, мочеви́на и ее производные, сложные эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазол, ксантогенаты. Гуанидин, причины высокой основности. Пути практического использования производных угольной кислоты.

## РАЗДЕЛ 10. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Тема 10.1. Алифатические нитросоединения

Номенклатура и классификация.

Способы получения нитросоединений. Нитрование алканов (реакция Коновалова), обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.

Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер.

Химические свойства. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах.  $S-N$ -кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений: галогенирование, нитрозирование и его использование для идентификации нитросоединений, различающихся строением алкильного радикала, конденсация с карбонильными соединениями и присоединение по связи  $C=C$ , активированной электроноакцепторными заместителями. Таутомерия нитросоединений и реакции ациформы: гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Применение нитросоединений. Синтез гидроксилamina из нитроэтана. Нитроуксусный эфир и его применение в синтезе аминокислот.

Тема 10.2. Ароматические нитросоединения Получение, механизм нитрования при электрофильном замещении ароматических соединений, нитрующие агенты.

Химические свойства. Реакции электрофильного замещения, влияние нитрогрупп на скорость и ориентацию. Нитропроизводные толуола, тротил.  $S-N$ -Кислотность фенолнитрометана. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. Продукты неполного восстановления ароматических нитросоединений. Нитрозосоединения: таутомерия, димеризация, реакции конденсации. Фенилгидроксилamin, азоксибензол и их перегруппировки. Гидразобензол, бензидиновая и семидиновая пере-

группировки.

Полинитроароматические соединения: реакции частичного восстановления, нуклеофильное замещение нитрогруппы, образование комплексов с переносом заряда (пикраты).

#### РАЗДЕЛ 11. АМИНЫ Классификация, номенклатура.

Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидроксид- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления нитросоединений (реакция Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировках амидов (реакция Гофмана), азидов (перегруппировка Курциуса), гидразидов карбоновых кислот и гидроксамовых кислот (реакция Лоссена).

Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей. Основные спектральные характеристики.

Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксидирование, ацилирование и его значение в химии аминов, взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических аминов и пути их использования. Образование четвертичных аммониевых солей из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение, практическое использование в качестве катализаторов межфазного переноса. Четвертичные аммониевые основания и оксиды аминов: реакции разложения с образованием олефинов (реакция Гофмана и Коупа). Енамины.

Свойства ароматических аминов: взаимодействие с электрофилами. Реакции алкилирования и сульфирования ароматических аминов, сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты. Ацилирование ароматических аминов как защитная реакция для дальнейшего проведения реакций галогенирования и нитрования. Нитрозирование и диазотирование ароматических аминов. Важнейшие представители ароматических моно- и диаминов, основные пути их использования. Синтез гетероциклических соединений из *o*-фенилендиамина и *o*-аминофенола.

#### РАЗДЕЛ 12. ДИАЗО - И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Тема 12.1. Диазосоединения ароматического ряда Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса). Электронное строение, катион диазония как электрофильный реагент. Взаимопревращения различных форм диазосоединений.

Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (реакции Зандмейера, Несмеянова).

Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие, зависимость условий проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго красный как представители красителей, используемых в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений. Использование этих реакций для синтеза производных гидразина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений.

#### РАЗДЕЛ 13. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Тема 13.1. Алифатические гидроксикислоты

Номенклатура и классификация.

Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген- и аминокислотных и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксильных альдегидов и гид-

роксинитрилов. Синтез  $\beta$ -гидроксикислот по реакции Реформатского. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот. Гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты.

Химические свойства. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы. Представление о стереохимии гидроксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации хирального центра (Вальден).

Тема 13.2. Ароматические гидроксикислоты Получение карбоксилированием фенолятов и нафтонолятов по Кольбе-Шмитту, взаимопревращения солей гидроксibenзойных кислот и влияние природы катиона щелочного металла и температуры на направление этих реакций. Салициловая кислота, аспирин, салол. Пути использования гидроксibenзойных и нафтойных кислот и их производных.

## РАЗДЕЛ 14. АЛЬДЕГИДО И КЕТОКИСЛОТЫ

Номенклатура и классификация. Простейшие  $\alpha$ -альдегидо- и  $\alpha$ -кетокислоты.

Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных.

Химические свойства.  $\beta$ -Альдегидо- и  $\beta$ -кетокислоты, их конденсация с карбонильными соединениями, присоединение по связи  $C=C$ , активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), и синтетическое использование этих реакций. Взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина. Реакция бромирования, нитрозирования, азосочетания, ацетилирования, взаимодействие с магниорганическими соединениями и diaзометаном. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его  $SH$ -кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность и использование в синтезе кетонов и карбоновых кислот.

## РАЗДЕЛ 15. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Тема 15.1. Аминокислоты

$\alpha, \beta, \gamma$ -Аминокислоты. Конфигурация природных  $L$ -аминокислот. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Электрофорез.

Химические свойства карбоксильной и аминогрупп. Хелаты. Бетаины. Поведение при нагревании (в сравнении с гидроксикислотами). Синтез сложных эфиров и  $N$ -ацилирование - путь к пептидному синтезу.

Важнейшие способы синтеза аминокислот: из галогенкарбоновых кислот, синтез Штреккера-Зелинского, алкилирование анионов  $SH$ -кислот, энантиоселективный синтез.

Тема 15.2. Полипептиды и белки Полипептиды. Белки. Четыре уровня организации нативных белков.

## РАЗДЕЛ 16. УГЛЕВОДЫ

Тема 16.8. Моносахариды

Номенклатура и классификация. Стереизомерия, конфигурационные ряды. Важнейшие представители. Кольчато-цепная таутомерия.

Характерные химические свойства: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно.

Тема 16.2. Ди- и полисахариды Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды

(мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза). Полисахариды (крахмал, гликоген, целлюлоза).

Представление о нахождении углеводов в природе и путях их использования.

## РАЗДЕЛ 17. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 17.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Индол и природные соединения индольного ряда

Общие методы синтеза и взаимопревращение циклов (Юрьев). Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия гетероцикла с электрофилами.

Сравнительная характеристика физических и химических свойств фурана, тиофена, пиррола и бензола. Реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксизовая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Аналогия в свойствах пиррола и фенола. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера).

Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных.

Представление о природных соединениях индольного ряда, индиго. Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении.

Тема 17.2. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных.

Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование N-окиси. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям. Гидрирование пиридинового цикла. Влияние гетероатома на реакционную способность пиридинового цикла в целом и его отдельных положений. Аналогия в химических свойствах пиридина и нитробензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Активность метильной группы в зависимости от ее расположения в пиридиновом ядре. Влияние положения функциональной группы в кольце на свойства гидроксипиридинов, таутомерия гидроксипиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового цикла.

Тема 17.3. Хинолин и его простейшие производные Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глице-

рином и карбонильными соединениями (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Окисление хинолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хинолина. Изохинолин. Представление о природных соединениях, лекарственных

### 5. Совокупность заданий испытания (билетов)

1. Теория химического строения А.М.Бутлерова. Особенности электронного строения атома углерода. Ионная и ковалентная связи, способы их образования. Типы ковалентных связей. Характеристики химических связей. Относительная электроотрицательность атомов.
2. Классы органических соединений, функциональные группы.
3. Классификация реакций и реагентов.
4. Индукционный и мезомерный эффекты, их влияние на реакционную способность органических веществ.
5. Алканы. Номенклатура, изомерия. Способы получения: промышленные и лабораторные (восстановление галогеноалканов, непредельных углеводородов, гидролиз



- магнийорганических соединений). Реакции Вюрца. Электронное строение алканов. Характеристики связей. Физические свойства.
6. Химические свойства. Строение радикалов, их устойчивость. Реакции радикального замещения ( $S_R$ ); их механизм. Реакции галогенирования, сульфирования, сульфохинолина, сульфоокисления, нитрования, расщепления. Отдельные представители – метан, этан, вазелин, озокерит, парафин.
  7. Алкены. Номенклатура, изомерия. Способы получения: крекинг нефти, дегидрогалогенирование галогеноалканов, внутримолекулярная дегидратация спиртов, правило Зайцева (механизм). Гидрирование алкинов, дегалогенирование дигалогеноалканов. Электронное строение, характеристики  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Физические свойства.
  8. Химические свойства. Механизм реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова, перекисный эффект Хараша. Гидрирование алкенов. Реакции галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации, присоединения кислот. Реакции полимеризации, окисления различными окислителями. Анализ алкенов: реакция бромирования, озонолиз. Отдельные представители – этилен, пропилен, бутилен, изобутилен, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.
  9. Алкадиены. Классификация, номенклатура, изомерия. Сопряженные алкадиены – способы получения, физические свойства. Электронное строение и его особенности. Химические свойства – реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование). Димеризация и полимеризация алкадиенов. Отдельные представители – дивинил, изопрен.
  10. Алкины. Номенклатура, изомерия. Способы получения: карбидный метод, дегидрирование алканов и алкенов, дегалогенирование тетрагидрогалогеноалканов, дегидрогалогенирование дигалогеноалканов, алкилирование ацетиленовых углеводородов. Электронное строение, характеристика связей.
  11. Химические свойства: кислотность, реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование), их механизм. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения (механизм.). Реакция изомеризации Фаворского. Отдельные представители – ацетилен.
  12. Галогеналканы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Характеристики связи C-Hal. Индукционный эффект галогенов. Физические свойства.
  13. Химические свойства – реакции нуклеофильного замещения –  $S_N2$ ,  $S_N1$  (механизмы реакций). Реакции элиминирования –  $E_2$ ,  $E_1$  (механизмы реакций). Галогеналканы, как алкилирующие реагенты. Отдельные представители – хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, тетрахлорэтилен, фторотан, йодоформ.
  14. Галогеналкены, галогеналкины. Номенклатура, изомерия, классификация. Способы получения. Электронное строение винил- и аллилгалогенидов. Подвижность галогена у этих типов соединений. Химические свойства. Применение.
  15. Одноатомные спирты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения – ферментативный гидролиз сахаров, гидролиз галогеноалканов и сложных эфиров, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений. Синтез Гриньяра. Физические свойства. Водородная связь и её влияние на свойства спиртов. Электронное строение, характеристики связей C-O и O-H. Кислотно-основные свойства спиртов.
  16. Химические свойства – образование алкоголятов, взаимодействие спиртов с магнийорганическими соединениями. Реакции дегидратации и этерификации. Образование галогеналканов. Окисление спиртов. Отдельные представители – этанол, метанол.
  17. Непредельные спирты. Номенклатура, изомерия. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Виниловый, аллиловый, пропаргиловый спирты. Их применение. Многоатомные спирты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – гидролиз дигалогеноалка-

нов, реакция Вагнера, гидратация окисей. Химические свойства: кислотность, образование гликолятов, простых и сложных эфиров. Пинаколиновая перегруппировка (механизм). Отдельные представители – этиленгликоль. Глицерин и нитроглицерин – их получение и химические свойства. Образование глицератов, полных и неполных эфиров. Применение.

18. Простые эфиры. Номенклатура, изомерия. Способы получения – дегидратация спиртов, алкилирование спиртов – синтез Вильямсона. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства: эфиры как слабые основания – образование оксониевых соединений, реакции расщепления.
19. Альдегиды и кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: окисление спиртов, пиролиз карбоновых кислот и их солей, магнийорганический синтез, окисление спиртов и алкенов (озонолиз), гидратация алкинов (реакция Кучерова) гидролиз геминальных дигалогеноалканов, оксосинтез. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.
20. Химические свойства: общий механизм реакций нуклеофильного присоединения. Кислотно-основной катализ. Присоединение магнийорганических соединений, синильной кислоты, гидросульфита натрия, аминов и их производных (механизмы реакций). Образование полуацеталей, ацеталей, кеталей. Реакции окисления, галогормная реакция. Реакция Кижнера. Реакции конденсации – альдольная, кротоновая, сложноэфирная, Канниццаро (механизмы). Реакция Манниха. Основания Шиффа. Реакции замещения в углеводородном радикале. Отдельные представители: формалин, параформ, уротропин, хлоральгидрат, ацетальдегид, ацетон.
21. Ненасыщенные карбонильные соединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Акролеин и метилвинилкетон – получение. Химические свойства. Применение.
22. Диальдегиды и диуктоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Глиоксаль, диацетил, ацетилацетон, ацетонилацетон, глутаровый альдегид.
23. Одноосновные карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: оксосинтез, окисление алкенов, алкинов, спиртов, альдегидов и кетонов, магнийорганический синтез. Гидролиз, производных карбоновых кислот (механизм), соединений содержащих трихлорметильную группу. Физические свойства. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Водородные связи.
24. Химические свойства Кислотность Влияние заместителя на кислотность. Реакции ацилирования Кислотно-основной катализ (механизм), ацилирующие агенты. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, – их способы получения и химические свойства.
25. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения, электронное строение, химические свойства. Отдельные представители – акриловая, метакриловая, кротоновая кислоты.
26. Двухосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – окисление гликолей, гидролиз динитрилов и др. Физические свойства. Химические свойства: образование производных карбоновых кислот. Отношение к нагреванию. Отдельные представители – янтарный ангидрид – его получение и свойства. Малоновый эфир – строение аниона малонового эфира. Синтезы на основе малонового эфира. Малеиновая и фумаровая кислоты. Электронное строение. Кислотность. Химические свойства непредельных дикарбоновых кислот.
27. Нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения – реакция Коновалова и др. Электронное строение нитрогруппы. Семиполярная связь. Физические свойства. Химические свойства: восстановление нитрогруппы, взаимодействие со щелочами, азотистой кислотой формальдегидом (механизмы реакций).
28. Амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, нитрилов, изонитрилов, амидов. Алкилирование аммиака.

- Гофмановское расщепление амидов кислот (механизм), синтез Габриэля. Физические свойства. Электронное строение молекул аммиака и аминов. Строение солей аммония. Кислотность и основность аминов, образование водородных связей, влияние природы заместителя на основность. Химические свойства: образование солей, алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой и магнийорганическими соединениями. Качественная реакция на первичные амины.
29. Нитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства. Восстановление и гидролиз нитрилов (механизм), взаимодействие с магнийорганическими соединениями. Отдельные представители – ацетонитрил. Изонитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Химические свойства. Семиполярная связь. Восстановление и гидролиз изонитрилов, механизм реакции.
  30. Галогензамещённые карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Химические свойства.
  31. Гидроксикарбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -гидроксикарбоновых кислот. Химические свойства.
  32. Оптическая изомерия. Поляризованный свет, поляриметры. Понятие об асимметрическом атоме углерода. Удельное вращение. Формулы Фишера. Оптические антиподы, диастериомеры. Мезоформа. Рацематы и их разделение. Относительная и абсолютная конфигурации. Вальденовское обращение. Асимметрический синтез. Отдельные представители – яблочная и винные кислоты.
  33. Альдегидо- и кетокислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Ацетоуксусная кислота. Ацетоуксусный эфир – получение и химические свойства. Кетонольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Реакции кетонной и енольной формы. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.
  34. Аминокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия, Способы получения: гидролиз белков, аминирование кислот, восстановление оксимов и гидразонов. Реакция Штреккера–Зелинского, метод Родионова. Кислотно-основные свойства аминокислот. Биполярный ион. Изоэлектрическая точка. Химические свойства: реакции карбоксильной и аминогрупп. Ацилирование по Шоттен–Бауману. Отношение аминокислот к нагреванию. Биологическая роль аминокислот.
  35. Моносахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Дезокси- и аминосахара. Формулы Фишера, Колли-Толленса, Хеуорса. Фуранозный и пиранозный цикл. Полуацетальный гидроксил и его особенности. Аномеры. Мутаротация. Способы получения: фотосинтез, гидролиз полисахаридов, окисление многоатомных спиртов, циангидринный синтез. Химические свойства: окисление и восстановление моносахаридов. Эпимеры. Озаны. Гликозиды. Алкилирование и ацилирование углеводов. Взаимодействие с гидроксиламином, синильной кислотой.
  36. Олигосахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды, методы получения, химические свойства. Полисахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Отдельные представители: целлюлоза, крахмал, амилоза, амилопектин. Химические свойства.
  37. Арены. Небензоидные ароматические системы. Классификация, номенклатура, электронное строение, ароматичность, правило Хюккеля. Способы получения и химические свойства бензола и его гомологов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Энергетическая диаграмма. Механизм ориентирующего влияния заместителей.
  38. Галогенарены. Классификация, номенклатура, изомерия. Введение галогена в ядро и боковую цепь (механизм). Физические свойства, электронное строение. Подвижность галогена в ароматическом кольце и боковой цепи. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду (механизм). Влияние природы заместителя на по-

движность галогена. Химические свойства: реакции электрофильного замещения. Отдельные представители.

39. Аренсульфоокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции сульфирования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: образование солей, реакции замены сульфогруппы. Производные сульфоокислот: сульфогалогениды, эфиры, амиды – номенклатура, способы получения и химические свойства.
40. Ароматические нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление нитросоединений в различных средах. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Влияние нитрогруппы на реакционную способность.
41. Жирноароматические нитросоединения. Номенклатура. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление, взаимодействие нитросоединений со щелочами.
42. Фенолы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения одноатомных фенолов. Физические свойства, электронное строение. Кислотность фенолов, влияние природы заместителя на кислотность. Химические свойства: реакции алкилирования, ацилирования, нитрования, сульфирования и галогенирования. Качественная реакция на фенольный гидроксил. Отдельные представители. Двух- и трёхатомные фенолы. Номенклатура, изомерия. Способы получения и химические свойства. Отдельные представители.
43. Ароматические спирты. Номенклатура, изомерия, способы получения и химические свойства.
44. Ароматические амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, аммонолиз галогенопроизводных, восстановительное аминирование, восстановление нитрилов, гофмановское расщепление амидов кислот. Физические свойства, электронное строение. Основность аминов. Влияние природы заместителя на основность.
45. Химические свойства: алкилирование, ацилирование (механизм), реакции электрофильного замещения и их особенности, взаимодействие с азотистой кислотой. Отдельные представители. Номенклатура, способы получения и химические свойства ароматических аминов с аминогруппой в боковой цепи.  $\beta$ -Фенилэтиламины, их практическая значимость.
46. Диазосоединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Электронное строение солей диазония. Реакция диазотирования как метод получения солей диазония, её механизм. Реакции солей диазония с выделением и без выделения азота. Азосоединения. Номенклатура, изомерия. Реакция азосочетания и её механизм. Диазо- и азосоставляющая. Влияние pH среды, стерических факторов, природы заместителя на скорость реакции азосочетания. Восстановление азосоединений. Применение азосоединений в качестве индикаторов. Причины возникновения окраски, хромофорные и ауксохромные группы. Метилоранж.
47. Ароматические альдегиды. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: гидролиз дигалогенопроизводных, окисление алкилбензолов, ароматических спиртов, алкенилбензолов, восстановление хлорангидридов ароматических карбоновых кислот (реакция Розенмунда), синтез с участием магнийорганических соединений. Реакции Гаттермана-Коха, Вильсмайера – Хаака и Тимана – Реймера. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.
48. Химические свойства: Реакции окисления, восстановления, восстановительное аминирование, взаимодействие с реактивом Гриньяра. Образование циангидринов и бисульфитных производных, взаимодействие с аммиаком и производными аммиака. Реакции конденсации и их механизм (Кляйзена, Канницаро, бензоиновая, Перкина).

Реакции бензольного кольца под влиянием карбонильной группы.

49. Ароматические кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: реакции Фриделя-Крафтса (механизм) и Фриса, окисление вторичных ароматических спиртов, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных, пиролиз ароматических карбоновых кислот и их солей. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: окисление, восстановление, восстановительное аминирование, галогенирование ароматических и жирноароматических кетонов. Реакции конденсации. Бекмановская перегруппировка оксимов. Отдельные представители: бензальдегид, ацетофенон, ванилин.
50. Ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: Окисление гомологов бензола, ароматических спиртов, альдегидов и кетонов; гидролиз тригалогенопроизводных и производных ароматических карбоновых кислот, реакции ацилирования бензольного кольца по Фриделю – Крафтсу, металлорганический синтез. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Влияние природы заместителя на кислотность.
51. Химические свойства: образование производных карбоновых кислот (солей, эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов).
52. Двухосновные ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Химические свойства. Фталевый ангидрид, фенилмалоновая кислота. Циклические амиды, их кислотность.
53. Жирноароматические карбоновые кислоты. Фенилуксусная кислота, получение. Корициная кислота, миндальная кислота.
54. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол, индол). Общая характеристика. Номенклатура. Изомерия. Общие и специальные методы получения. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические свойства: реакции электрофильного замещения (механизм), взаимодействие с сильными кислотами (ацидофобность) и диенофилами. Реакции с нуклеофильными реагентами. N-H кислотность пиррола и индола. Реакции окисления и восстановления.
55. Пиридин. Номенклатура, изомерия, способы получения: промышленные и лабораторные. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические свойства: реакции пиридина как основания, алкилирование и ацилирование электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм), восстановление, окисление.
56. Хинолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: методы Скраупа, Бишлера, Моделунга. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции хинолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление хинолина.
57. Изохинолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: метод Бишлера-Напиральского. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции изохинолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление изохинолина. Отдельные представители.

## 6. Рекомендованная литература.

### Основная литература

1. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. в 2-х томах. М.: Дрофа, 2010.
2. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др. под ред. акад. РАН Н.С. Зефилова. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
3. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Т. 1-4. М., МГУ Изд. «Би-

ном», 2004-2005.

4. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1,2. М.: Академкнига, 2006.
5. Органическая химия. Под редакцией Тюкавкиной Н.А. М.: Дрофа, 2002, в 2-х кн.
6. Органикум. Т.1,2. М.: Мир, 2008.
7. Илиел Э. Основы органической стереохимии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.
8. Щербина А.Э. Органическая химия: Задачи и упражнения. Минск: Новое знание, 2007.
9. Шабаров Ю. С. Органическая химия. Т.1,2. М.: Химия, 2002.
10. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004.
11. Хлебников А.Ф., Новиков М.С. Современная номенклатура органических соединений или как правильно называть органические вещества. СПб.: НПО «Профессионал», 2004.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990.
13. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990.
14. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981, т.1-2.
15. Гауптман З., Греффе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Мир, 1979.
16. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978, т.1-2.

### Дополнительная литература

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999.
2. Сайкс М. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
4. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1969, кн.1-2.
5. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн.1 и 2. М.: Химия, 1981.
6. Марч Дж. Органическая химия. В 4 т. М.: Мир, 1985, т.1-4.
7. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. Введение в номенклатуру ИЮПАК. М.: Наука, 1989.
8. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983.
9. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Пржиялговская Н.М. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1977.
10. Курц А.Л. Задачи по органической химии с решениями. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
11. Сборник задач по органической химии / Под ред. А.Е. Агронома. М.: МГУ, 2000.
12. Янковский С.А., Данилова Н.С. Задачи по органической химии. М.: Колос, 2000.
13. Вопросы и задачи по органической химии / Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Высшая школа, 1988.
14. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Высшая школа, 1983.
15. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2001.
16. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структуры. М.: Мир, 1987.

### 7. Информационно-справочные системы.

1. Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.ru/rus/weldept.html>
2. Органическая химия (электронный учебник): <http://www.chemistry.ssu.samara.ru>
3. Органическая химия в лаборатории: <http://www.orgchemlab.com>
4. База данных по химии «Химик»: <http://www.xumuk.ru>
5. База данных Organic Syntheses: <http://www.orgsyn.org/>

6. База данных ChemSynthesis: <http://www.chemsynthesis.com/>
7. База данных Organic Chemistry Portal: <http://www.organic-chemistry.org/>
8. База данных ChemSpider SyntheticPages: <http://cssp.chemspider.com/>