

Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного  
Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений»

УТВЕРЖДАЮ



Временный генеральный директор

чл.-корр. РАН П.А. Стороженко

21 ноября 2018 г

**ПРОГРАММА  
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ  
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**ВВЕДЕНИЕ**

1. Предмет органической химии. Соединения углерода, их особенности. Разнообразие типов и количественное богатство органических соединений и его причины. Органические соединения в природе. Их роль в практической деятельности человека. Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками.
2. Состав и строение органических соединений. Принципы качественного и количественного анализа. Вывод эмпирической формулы. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы установления химического строения молекул. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК. Определение молекулярной массы.

**Химическая связь и строение органических соединений**

1. Современные представления о природе химической связи. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органических молекулах. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Основные положения квантовой

- химии атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-механические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT).
2. Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля.
  3. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертна-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

### Ациклические соединения

1. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов). Изомерия алканов. Изменение химических и физических свойств в зависимости от структуры. Общие методы синтеза алканов. Реакция радикального замещения в ряду предельных углеводородов: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование и окисление. Общие закономерности цепного радикального механизма. Инициирование и ингибирование радикальных реакций. Природные источники алканов. Пиролиз и крекинг предельных углеводородов. Отдельные представители предельных углеводородов и их практическое значение: метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, изооктан.
2. Органические свободные радикалы (алкилы и алкилидены – карбены). Методы их получения и обнаружения. Связь реакционной способности радикалов и их строением.
3. Галогенпроизводные предельных углеводородов. Моногалогенпроизводные, их способы получения и свойства.

Нуклеофильное замещение галоида. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Сравнение подвижности галогена во фтор-, хлор-, бром- и иодалканах. Подвижность галогена у первичного, вторичного, третичного углерода и в первичных хлоридах типа хлорнеопентана. Дигалогенпроизводные, их изомерия и синтез. Полигалогенные соединения. Галоформенная реакция, хлороформ и иодоформ. Галогенкарбены.

4. Предельные одноатомные спирты. Изменение их физических свойств в ряду гомологов и изомеров. Способы получения. Ассоциация. Водородная связь. Химические свойства спиртов – общие и специфические для первичных, вторичных и третичных спиртов. Отдельные представители, способы их промышленного получения и применение: метанол, пропанола, бутанола. Ретропинаколиновая перегруппировка.
5. Гликоли. Их физические и химические особенности. Этиленгликоли, 1,4-бутандиол, их промышленное получение. Пинакол. Пинакон. Пинаколиновая перегруппировка. Хлоргидрин этиленгликоля. Многоатомные спирты. Глицерин. Его синтез и техническое получение, химические особенности, применение. Эритриты. Пентаэритрит.
6. Сложные эфиры минеральных кислот. Этилсерная кислота и диметилсульфат как алкилирующие агенты. Эфиры азотистой кислоты. Эфиры азотной кислоты: этилнитрат, нитроглицерин, пентрит. Эфиры фосфористой кислоты. Взаимодействие треххлористого трехбромистого фосфора со спиртами первичными, вторичными и третичными. Эфиры фосфорной кислоты и их биологическое значение. Эфиры ортокремневой кислоты. Эфиры борной кислоты. Гидролиз сложных эфиров минеральных кислот.
7. Простые эфиры. Физические свойства. Способ получения. Отношение к гидролизу и ацидолизу. Свойства эфиров как оснований. Окисление и гидроперекиси. Комплексообразование. Третичные оксониевые соединения. Этиловый эфир, его техническое получение и применение. Эфиры этиленгликоля как растворители. Диоксан.
8. Окиси. Строение, синтез, химические реакции, способы получения и промышленного производства окиси этилена. Эпихлоргидрин.
9. Оксосоединения (альдегиды и кетоны) предельного ряда. Поляризация и реакционная способность карбонильной группы. Реакция нуклеофильного присоединения. Реакции, отличающие альдегиды от кетонов. Реакции Каниццаро, Тищенко. Равновесие Майервейна-Пондорфа-Оппенауэра. Гиперконъюгация и реакция – метилового звена оксосоединений. Галогенирование альдегидов и кетонов. Альдольная

- кратоновая конденсация и их механизм. Полимеризация альдегидов; полимеры муравьиного и уксусного альдегидов; полиформальдегид. Окисление оксосоединений. Функциональные производные оксосоединений: ацетали, кетали, оксимы, гидразоны, азины, семикарбазоны. Отдельные представители: формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Их особенности, промышленное производство и применение.
10. Дикарбоновые соединения. Глиоксаль – дикетоны: диацетон, диметилглиоксим, дикарбонильные соединения; дикетоны, их синтез, конденсация сложных эфиров с кетонами. Таутомерия – дикарбонильных соединений. Хелатные металлические производные. Дикетоны, ацетонилацетон.
11. Карбоновые кислоты. Мезомерия и кислотные свойства карбоксила. Синтез карбоновых кислот. Физические и химические свойства. Ассоциация. Реакция образования функциональных производных и переходы между ними; соль, сложные эфиры, ортоэфиры, галоидин, гидриды, амиды, амидины, нитрилы, гидразиды, азиды. Катионация. Гидроперекиси перекиси ацилов. Реакция этерификации кислот и щелочное омыление эфиров. Механизм этих реакций и его связь со строением соединений. Общие представления о кислотно-основном катализе. Гиперконъюгация – метиленового звена с карбоксилем и реакции ею обусловленные. Галогенирование кислот. Галогензамещенные кислоты. Индукционный эффект заместителей и сила карбоновых кислот, моно- и полигалогензамещенных кислот. Специфические методы синтеза муравьиной и уксусной кислот, их промышленное получение и применение. Особенности муравьиной кислоты. Жиры и входящие в их состав высшие жирные кислоты. Мыла как поверхностно-активные вещества. Синтез высших жирных кислот и их промышленное производство.
12. Двухосновные предельные кислоты. Общие методы их синтеза. Техническое получение. Химические свойства и особенности щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислот. Метиленовая группа малонового эфира. Натрий-малоновый эфир, его строение и синтетическое использование.
13. Нитрогруппа, её строение. Алифатические нитросоединения, их синтезы в лабораториях и промышленное получение из метана и гомологов. Свойства звена первичных и вторичных нитросоединений и использование этих свойств в синтезе; конденсация карбонильными соединениями. Отношение первичных, вторичных и третичных нитросоединений к щелочам и к азотной кислоте. Таутомерия

- нитросоединений; ацинитросоединения. Восстановление нитросоединений. Ацидолиз первичных нитросоединений в кислоты (получение уксусной кислоты из нитроэтана). Полинитросоединения: нитроформ, тетранитрометан.
14. Амины. Особенности их изомерии. Методы синтеза первичных, вторичных, третичных аминов и аммониевых солей. Роль свободной электронной пары азота в проявлении основных свойств аминов. Реакции, общие всем типам аминов и специфические для каждого типа. Распад гидроокисей четвертичных аммониевых оснований и окисей третичных аминов. Комплексообразование с участием аминов. Ионные жидкости, синтез, свойства, применение. Диамины. Полиамидное синтетическое волокно.
15. Алифатические диазосоединения. Диазометан, его строение, способы получения, свойства, применение для метилирования. Диазоэтан. Диазоуксусный эфир. Метилен и карбены.
16. Органические соединения серы. Меркаптаны, меркаптиды, диалкилсульфиды, тиоэфиры (диалкилсульфиды), окиси диалкилсульфидов, сульфониевые основания и их соли, сульфоны, сульфинные и сульфониевые кислоты. Синтез, взаимные переходы, свойства перечисленных типов соединений, функциональные производные сульфокислот – соли, хлорангидриды, сложные эфиры, амиды. Диметилсульфоксид как растворитель.
17. Металлорганические соединения. Цинкорганические соединения и их применение в синтезах Бутлерова, Зайцева, Реформатского. Магнийорганические соединения и их применение в реакциях Гриньяра для получения кислот, спиртов карбонильных соединений, металлоорганических соединений. Литийорганические соединения и их применение. Алюминийорганические соединения, их типы, синтез из олефинов, алюминия и водорода, реакция присоединения к олефинам использование для проведения полимеризации олефинов. Тетраэтилсвинец и его применение как антидетонатора.
18. Типы органических соединений фосфора и способы их синтеза: первичные, вторичные, третичные алкилфосфины, первичные и вторичные алкилхлорфосфины, окиси алкилфосфинов. Перегруппировка Арбузова. Алкилфосфиновые кислоты и их эфиры. Тетраалкилфосфониевые соли. Фосфораны и их применение в реакции обмена кислорода на метилен. Метилфосфиновая кислота.

## Непределённые соединения алифатического ряда

1. Понятие о двойной связи. Энергия образования двойной связи. Её стереохимия. Методы создания двойной связи. Химические свойства двойной углерод-углеродной связи. Реакция присоединения, циклоприсоединения. Химические свойства – метиленового звена (аллильное положение), обусловленное гиперконъюгацией (сопряжением)
2. Гомологический ряд этилена (олефины или алкены). Способы получения лабораторные и технические. Физические свойства в сравнении со свойствами алканов. Химические свойства. Реакция присоединения ионные (электрофильное присоединение галоидов и его механизм, правило Марковникова) и радикальное (присоединение бромоводорода по Харацу). Реакции окисления олефинов по Вагнеру и по Прилежаеву. Деструктивное окисление по связи. Окисление по аллильному положению. Окислительный аммонолиз пропилена и акрилонитрила. Полимеризация олефинов и способы её осуществления. Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, их свойства и значение в технике. Присоединение к олефинам третичных галоидных алкилов. Присоединение четыреххлористого углерода и хлороформа, инициирование перекисями (реакция теломеризации). Алкилирование олефинами парафинов. Механизмы этих реакций. Образование олефинами комплексов, примеры устойчивых комплексов.
3. Тройная связь. Энергия её образования. Методы введения тройной связи. Ацетилен и его гомологи (алкины). Реакции присоединения по тройной связи и реакции подвижного водорода ацетилена. Ацетилениды. Магнийорганическое производное ацетилена и синтезы с его помощью. Полимеризация ацетилена в ароматические углеводороды, в винилацетилен и другие. Реакции конденсации ацетилена с кетонами и формальдегидом. Промышленное получение и значение ацетилена. Хлоропреновый каучук.
4. Диеновые углеводороды (алкидиены). Получение и свойства диенов алленового типа. 1-3-Диены; сопряжение двойных связей (сопряжение) и его физическое и химическое проявление. Димеризация. Диеновый синтез Дильса-Альдера. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Промышленно важные диены: бутадиен, изопрен, их промышленное получение. Типы и способы полимеризации диенов: полимеризация, инициирование натрием, радикалами-инициаторами, анионная полимеризация. Типы синтетического каучука: бутадиеновый, изопреновый, сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, со стиролом.

Бутилкаучук. Природный каучук: его строение, озонлиз, переработка в резину.

5. Непредельные галогенпроизводные и их применение. Особенности винильного и аллильного галогена. Магнийорганические производные из хлористого винила, хлористого аллила и их применение в синтезе. Хлористый винил, его промышленное получение, применение, полимеризация. Применение полихлорвинила. Хлористый аллил, его получение из пропилена, димеризация. Тетрафторэтилен (тефлон).
6. Непредельные спирты. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Енолы. Таутомерия. Простые и сложные эфиры винилового спирта и полимеры на их основе. Полидивиниловый спирт. Аллиловый спирт, его технический синтез и превращение в глицерин.
7. Непредельные альдегиды и кетоны. Сопряжение карбонильной и олефиновой двойных связей, его сущность, проявление в физических свойствах и химических реакциях. Акролеин, его синтез и технические методы получения, стабилизация. Кротоновый альдегид и подвижность водородов его метиленовой группы: винилология. Винилкетоны. Окись мезитила. Форон. Кетены. Техническое получение и применение кетена. Дикетен, его строение и реакции.
8. Непредельные карбоновые кислоты. Акриловая кислота, её эфиры и нитрил. Метакриловая кислота, её получение, производные и их применение. Полимерные материалы на основе производных акриловой и метакриловой кислот (органическое стекло, нитрон). Кротоновые кислоты, фумаровая и малеиновая кислоты. Геометрическая (цис-, транс-) изомерия этиленовых производных. Различия в свойствах геометрических изомеров. Химические и физические способы установления конфигурации. Взаимный переход геометрических изомеров. Олеиновая и элаидиновая кислоты, линолевая и линоленовая кислоты, их строение и конфигурация. Непредельные жиры. Кислоты с ацетиленовой связью: пропиоловая, ацетилендикарбоновая.

### **Алифатические гетерофункциональные соединения**

1. Оксикислоты (гидроксикислоты). Методы синтеза и свойства. Их функциональные производные: лактамы, лактоны. Природные оксикислоты, их значение и применение: гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная. Stereoизомерия окси-кислот.
2. Асимметрия молекул и асимметрический углеродный атом, как причина возникновения оптической изомерии. Stereoизомеры-антиподы.

Рацематы. Стереохимия соединений с двумя асимметрическими атомами, одинаковыми и разными. Диастереомеры. Мезаформы. Способы расщепления рацематов. Проекционные формулы по Фишеру и правила пользования ими. Стереохимия соединений со многими асимметрическими атомами. Число стереоизомеров. Конфигурация и знак вращения, ряды. Возникновение оптически деятельных веществ. Асимметрический синтез. Вальденовское обращение.

3. Аминокислоты. Синтез аминокислот, их свойства общие и специфические для каждого типа. Бетаин и бетаинообразное строение аминокислот. Функциональные производные аминокислот: соли, нитрилы, эфиры, лактамы, дикетопиперазины, дипептиды. Методы синтеза этих производных. Окси- и меркаптоаминокислоты.
4. Белки и протеины. Состав, физические и химические особенности, характерные реакции. Важнейшие аминокислоты – структурные элементы белка; глутамин, аланин, глутаминовая кислота, серин, лизин, метионин, цистеин, фенилаланин, триптофан, пролин. Примеры простых и сложных белков. Гидролиз белков. Установление аминокислотного состава белков. Понятие о принципах установления последовательности аминокислот в белках. Синтез полипептидов, методы защиты аминогруппы и удаления защищающих групп.
5. Альдегидо- и кетонокислоты. Классификация, синтез различных типов альдегид- и кетонокислот. Общие и особые свойства. Конденсация Гейтера-Кляйзена. Ацетоуксусный эфир строение его металлических производных. Синтез посредством натрий ацетоуксусного эфира. Реакция с переносом реакционного центра.
6. Явления таутомерии. Таутомерия как самопроизвольная обратимая изомеризация. Рассмотрение таутомерии как случая кислотно-основного равновесия. Таутомерия ацетоуксусного эфира как пример кето-енольной таутомерии. Другие примеры проявления таутомерии. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Реакции кетонной и енольной форм и определение таутомерных форм. Другие примеры прототропной таутомерии.
7. Альдегидо- и кетонспирты. Гликолевый альдегид, глицериновый альдегид, диоксиацетон, их особые свойства. Кольчато-цепная изомерия или цикло-оксо-окси-таутомерия моносахаридов, равновесие между линейной и циклическими формами. Мутаротация.



## Алициклические соединения

1. Циклоалканы. Способы замыкания алициклов, специфические для трех-, четырех-, пяти-, шестичленных и высших циклов. Изомеризация с расширением и сжатием циклов.
2. Стереохимия циклов. Цис-, транс-изомерия в алициклах и ее связь с оптической изомерией. Связь химических свойств алициклов с величиной цикла. Прочность циклов. Гипотеза напряжения Байера и её современное понимание. Конформация алициклоов и заслоненное положение водородов как вторая причина неустойчивости низших циклов. Конформация циклогексана и понятие об экваториальных и аксиальных заместителях.
3. Важнейшие представители алициклов, их получение, свойства и применение: циклопропен, циклобутан, циклобутен, циклопентан, циклопентен, циклопентадиен, циклогексан, циклогексен и циклогексадиен. Циклопентадиенил анион и подвижность водорода циклопентадиена. Циклопентадиенилиды. Фульвен. Диеновые синтезы с участием циклопентадиена и циклогексадиена. Циклогексатриен.
4. Кислородные производные простейших алициклов: циклопентанол, циклопентанон, циклогексанол, циклогексанон. Оксим циклогексанона (циклогексаноноксим) и его значение в производстве капролактама.
5. Природные изопреноиды. Живица и её переработка. Скипидар, канифоль. Алифатические терпены: гераниол, цитраль. Моноциклические терпены и их отношение к алифатическим терпенам, лимонен, терпинены. Моноциклические кислородсодержащие терпены: ментол, ментон. Терпин, получение циклизацией гераниола. Бициклические терпены групп карана, пинана и камфана. Пинен, изомеризация его в камфен (перегруппировка Вагнера-Меервейна) и дальнейшее превращение в камфору. Камфора, её строение и стереохимия. Борнеол и изоборнеол. Понятие о стероидах и половых гормонах. Витамины. Каротин и его отношение к витамину А.

## Ароматические соединения

1. Гомологический ряд бензола. Особенности изомерии в ряду бензола. Современные представления об ароматическом характере. Энергия сопряжения в бензольном цикле. Реакция перехода от жирных и циклогексановых производных к ароматическим и обратно. Реакции присоединения к бензолу. Гексахлорциклогексан. Озонолиз бензолов и ксилолов.

2. Синтез гомологов бензола. Реакция Вюрца-Фиттига. Реакция Фриделя-Крафтса. Алкилирование бензольного ядра олефинами и спиртами. Гидрогенолиз гомологов бензола. Значение этих реакций в технике.
3. Реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду. Общие закономерности и механизм этих реакций. Типы промежуточных соединений:  $\sigma$ -комплексы и  $\pi$ -комплексы. Типы электрофильных агентов. Влияние заместителей в ядре на характер ориентации и скорость электрофильного замещения в бензольном ряду. Согласованная и несогласованная ориентация.
4. Галогенпроизводные ряда бензола. Галогенирование ядра и боковой цепи, механизмы этих реакций. Подвижность галогена в ядре и в цепи. Важнейшие представители ароматических галогенпроизводных: хлорбензол, хлористый бензил, хлористый бензилиден и бензотрихлорид. Синтез и применение галогенсодержащих фенолмагния и фенолнатрия.
5. Реакция сульфирования в ряду бензола. Сульфирующие агенты: серная кислота, серный ангидрид, хлорсульфоновая кислота. Свойства сульфокислот, их функциональные производные: соли, хлорангидриды, эфиры, амиды, сахарин.
6. Нитросоединения бензольного ряда. Реакция нитрования в ядре и в боковую цепь. Фенилнитрометан и его таутомерия. Нитробензол, тринитробензол. Реакция нуклеофильного замещения водорода в нитросоединениях и ориентация при этих реакциях. Образование полинитросоединениями комплексов с переносом заряда. Нитротолуолы. Тротил. Галогеннитросоединения. Реакция нуклеофильного замещения галогена в разных положениях по отношению к нитрогруппе и причины «его подвижности».
7. Промежуточные продукты восстановления нитросоединений, ход восстановления в кислой и щелочной среде. Азоксибензол. Азобензол. Гидразобензол. Способы получения и строение первичных соединений. Бензидиновая и семидиновая перегруппировки. Перегруппировки фенилгидроксиламина и азоксибензола.
8. Ароматические амины. Первичные амины, синтез по реакции Зинина и другими методами. Объяснение ориентирующего действия аминогруппы и ослабления её основных свойств, в сравнении с жирными аминами. Анилирование и алкилирование аминов. Шиффовы основания. Получение вторичных и третичных жирно-ароматических и чисто ароматических аминов, их свойства, отличия от первичных аминов и друг от друга. Проведение реакций галогенирования, нитрования и сульфирования анилина. Защита аминогруппы. Нитрозирование

третичных аминов в ядро. Свойства, методы получения и основные линии применения анилина, толуидинов, моно- и диметиланилина, фенилендиаминов, нитроанилинов и сульфаниловой кислоты. Сульфамидные препараты.

9. Диазосоединения. Реакция диазотитрования. Таутомерия диазосоединений, взаимные переходы diazonиевых солей, диазогидратов и первичных нитрозоаминов, а также диазотатов щелочных металлов. Реакция диазосоединений с выделением азота. Гомолитический и гетеролитический распад диазосоединений. Синтезы с помощью диазосоединений. Реакции диазосоединений с сохранением азота. Фенилгидразин. Диазоаминосоединения. Реакция изосочетания как реакция электрофильного замещения. Азокрасители. Аминоазо- и оксиазосоединения.
10. Фенолы. Промышленные и лабораторные способы получения. Свойства гидроксильной группы фенола. Свойства ядра фенола в кислой и щелочной среде. Взаимное влияние гидроксильной группы и ядра. Феноляты. Замещение в ядре фенола: галогенирование, нитрование и нитрозирование, азосочетание. Нитрофенолы и их таутомерия. Пикриновая кислота. Карбоксилирование фенолята натрия (реакция Реймер-Тимана). Алкилирование и ацилирование фенолов. Триалкилфенолы. Образование ими устойчивых свободных радикалов, применение их как антиоксидантов. Конденсация фенолов с формальдегидом. Главные линии применения фенолов и их эфиров – фенола, крезолов, тимола, анизола, фенетола. Двухатомные фенолы; пирокатахин, резорцин, гидрохинон, гваякол. Трехатомные фенолы, пирогалол, фтороглюцин. Таутомерия последнего.
11. Ароматические оксоединения. Способы синтеза ароматических альдегидов: прямое формилирование и превращение других группировок в альдегидную. Различия и сходство ароматических и жирных альдегидов. Автоокисление бензальдегидов и его механизм. Действие антиоксидантов. Реакции конденсации бензальдегида: бензоиновая конденсация, синтез Перкина. Коричная кислота и её стереохимия. Способы получения ароматических кетонов. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Оксимы альдегидов и кетонов и их стереоизомерия. Перегруппировка Бекмана и способы установления её направления.
12. Хиноны, их синтез и строение. Химические свойства: восстановление, реакции присоединения. Хиноны как диенофилы. Хингидрон. Семихиноны как свободные радикалы.
13. Ароматические карбоновые кислоты. Способы их синтеза. Бензойная кислота, её свойства, в сравнении с кислотами алифатического ряда.

- Хлористый бензоил, его техническое получение. Бензолирование по Шоттен-Бауману. Перекись и гидроперекись бензоила, инициирование цепных реакций. Гомологи бензойной кислоты. Орто-эффект и пространственные затруднения. Фталевые кислоты. Фталевый ангидрид. Глифтали. Фталимид и синтез Габриэля с фталимидом калия. Фталейны. Фталонитрил и фталоцианин. Терефталевая кислота. Полиэтилентерефталат (лавсан). Салициловая кислота и её производные: салол, аспирин. Галловая кислота. Понятие о дубильных веществах. Аминокислоты: анраниловая, п-аминобензойная, п-аминосалициловая.
14. Группа дифенила: бензидин, дифеновая кислота. Стереои́зомерия производных дифенила. Дифенилметан и его производные – бензгидрол, бензофенон, кетон Михлера.
15. Группа трифенилметана: трифенилхлорметан, трифенилкарбинол, трифенилметилнатрий. Трифенилметильный радикал, катион и анион, устойчивость их в зависимости от заместителя в ядрах. Галохромиа. Красители трифенилметанового ряда. Лейкооснования, псевдооснования и красящие основания. Фуксин и парафуксин. Малахитовая зелень. Кристаллический фиолетовый. Ауриин и розоловая кислота. Своеобразие физических и химических свойств трифенилметановых красителей. Мезомерия их катионов. Отношение к действию щелочей и кислот. Строение и их окраска. Фталиены (фенол, фталейн, флуоресцеин) как трифенилметановые красители.
16. Конденсированные ароматические системы. Нафталин. Доказательства его строения. Изометрия производных. Особенности ароматических свойств нафталина. Гидрирование нафталина; тетралин и цис-, транс-декалины. Хлорирование, бромирование, сульфирование и нитрование нафталина. Синтез нафталов и нафталаминов. Окисление нафталина. Антрацен. Свойства мезоуглеродных атомов. Антрохинон. Синтез антрахинона и его производных. Реакции замещения. Сульфирование. Ализарин. Протравное крашение. Лаки. Хелатные соединения. Фенантрен. Фенантренхинон. Гидрирование фенантренов. Распространенность фенантренового скелета в природных биогенных соединениях. Понятие о канцерогенных веществах. Высшие конденсированные системы. Понятие об «идантреновых» (циклокетонных) красителях виолантроне и изовиолантроне. Инден, флуорен, подвижность водорода их метиленовых групп. Флуоренон.
17. Небензоидные ароматические системы. Правило Хюккеля. Альтернантные и неальтернантные ароматические системы. Циклопентадиенилинден и циклопентадиенильный анион. Ферроцен.

Тропилий-катион и трополон. Азулен. Понятие о способах синтеза и характеристика ароматических свойств перечисленных систем. Отсутствие ароматических свойств у циклооктатетраена.

### Гетероциклические соединения

1. Общее понятие о гетероциклах. Систематика гетероциклов. Ароматические гетероциклические системы. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Общие методы их синтеза. Каталитические взаимопревращения (реакция Юрьева). Ароматический характер гетероциклов.
2. Фуран, его синтез и свойства. Тетрагидрофуран. Фурфурол, его промышленное производство и применение. Ароматические свойства фурфуурола. Пироглициевая кислота.
3. Тиофен, его синтез и свойства. Реакция замещения в ядре тиофена – нитрование, сульфирование, галогенирование, меркурирование. Нахождение тиофена и гомологов в каменно-угольной смоле и в смоле сернистых сланцев. Тиофан. Сера в жидком топливе и обессеривание его.
4. Пиррол. Синтез пиррольного цикла. Реакция пиррола как ароматической системы. Реакция пирролкалия и пирролмагнийгалогенидов. Пирролин и пирролидин. Понятие о строении и биохимической роли хлорофила и гемоглобина. Пиррольный и пирролидиновый цикл в алкалоидах.
5. Индол и его гомологи. Синтез Фишера. Кислородные производные индола: оксиндол, индоксил, изатин. Индолилуксусная кислота – гетероауксин. Индиго, его строение, промышленный синтез. Кубовое крашение. Карбазол.
6. Пятичленные азотистые гетероциклы с несколькими атомами азота. Методы синтеза и свойства пиразола и имидазола. Понятие о триазолах и тетразолах. Пирамидон. Гистидин. Ионные жидкости.
7. Шестичленные кислородные гетероциклы: пиран, пирон, курамин. Оксониевые соли пирона и их бензоидное строение.
8. Пиридин, его свойства как основания. Ароматический характер. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и их ориентация. Реакции нуклеофильного замещения. Таутомерия аминопиридина и оксипиридина. Витамины ряда пиридина. Пиперидин, его получение и свойства. Пиридиновый и пиперидиновый цикл в алкалоидах. Применение пиридина и его производных. Хинолин, его строение, способы синтеза. Изохинолин. Ионные жидкости.

9. Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиридин, его синтез и химическая характеристика. Урацил, тиминцитозин. Участие их в построении нуклеиновых кислот.
10. Группа пурина. Пури́н как конденсированная система имидазола и пиримидина. Мочевая кислота и переход к ксантину, аденину, гуанину, кофеину и теобромину. Понятие о нуклеиновых кислотах, нуклеотидах и нуклеозидах, их роли в ядре кислот.

### **Общетеоретические вопросы**

1. Классификация реагентов – электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций в органической химии: реакции гетеролитические и гомолитические. Порядок реакций. Реакции типов E1, E2, S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, S<sub>N</sub>Ar их кинетическое и стереохимическое течение. Вальденовское обращение. Стереохимия замещение у олефинового углерода. Цепные свободно-радикальные реакции, их инициирование и ингибирование. Присоединение по кратной связи и его стереохимия.
2. Внутримолекулярные перегруппировки. Примеры перегруппировок. Их стереохимия. «Неклассические катионы» в перегруппировках. Фенониевый катион в переходных состояниях при перемещениях фенола.
3. Понятие о мезомерии, как о выравнивании распределения электронов. Различные типы сопряжения, способы изображения мезомерии в формулах. Примеры мезомерии: мезомерия карбоксильного и карбонатного аниона. Нитрогруппы, катионы кристаллического фиолетового, трифенилметильного свободного радикала. Мезомерия бензольного ядра с участием заместителей. Электронные эффекты групп: индуктивный и мезомерный.

### **Физические и физико-химические методы исследования**

Использование физических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

## Литература основная

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия, Ч. 1–4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Марч Дж. Органическая химия, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
4. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
5. Робертс Дж., Касерио М. Органическая химия, Т.1-2. М.: Мир, 1978.
6. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
8. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.
9. Ласло П. Логика органического синтеза, Т. 1-2. М.: Мир, 1998.
10. Травень В.Ф. Органическая химия, т. 1-2. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
11. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
12. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974.
13. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
14. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2003.
15. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.
16. Смит В. А., Дильман А. Д. Основы современного органического синтеза. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
17. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: изд. МГУ. 2005.
18. Джоуль Д., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004.

## Литература дополнительная

1. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Т. 1. Госхимиздат, 1956.; Т. 2. Госхимиздат, 1958.
2. Каррер П. Курс органической химии. Госхимиздат, 1962.
3. Нецицеску. Курс органической химии. Т. 1. Издатинлит, 1962.; Т. 2. Издатинлит, 1963.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия, Т. 1-2, М.: Химия, 1994.
5. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987.
6. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.