

**АННОТАЦИИ ПРОГРАММ УЧЕБНЫХ ДИСЦИПЛИН  
подготовки бакалавра по направлению 020100.62 Химия**

**ЦИКЛ ДИСЦИПЛИНЫ НАПРАВЛЕНИЯ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ:**

**Органическая химия**

**Цели и задачи дисциплины**

**Цель дисциплины** – дать знания основных теоретических положений органической химии, а также знания о строении и реакционной способности важнейших классов органических соединений, сформировать целостную систему химического мышления.

**Задачи дисциплины:**

- развитие у студентов представлений о генетических связях между отдельными классами соединений;
- освоение методов и приёмов работы с органическими веществами;
- освоение современных методов разделения, определения физико-химических констант органических соединений;
- рассмотрение современных методов идентификации органических веществ.

Студенты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

– **знать:**

- основные классы органических соединений;
- основные типы реакций и их механизмы;
- основные виды лабораторной посуды, владеть навыками сборки приборов для проведения синтеза органических веществ;
- сферы применения основных представителей органических соединений;
- технику безопасности при работе с органическими веществами.

– **уметь:**

- устанавливать принадлежность соединения к определенному классу, назвать его в соответствии с различными видами номенклатур;
- обоснованно выбирать методику проведения синтеза, выделения, очистки и идентификации индивидуального органического соединения;
- по структурной формуле органического соединения оценивать его химическое поведение, определять возможные реакции с его участием;
- описывать основные механизмы органических реакций;
- решать комплексные задачи.

– **быть способным:**

- использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области органической химии;
- в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей;
- использовать полученные навыки работы для решения профессиональных и социальных задач.

5,6 семестр, зачет, экзамен

Всего 605 часов, аудиторных 362

## Краткое содержание

Введение в органическую химию. 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.

Формирование и 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.

Электронные представления в органической химии. Основные понятия об электронном и пространственном строении молекул. Химическая 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 (гомеополярная) 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, насыщаемость, 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.

Строение и реакционная способность органических соединений. Классификация реагентов и реакций. Кислоты и основания. 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.

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 аукохромах.

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.

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 ИК спектроскопии для идентификации органических соединений.

Углеводороды. 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, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). 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.

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, *E1*-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, 9-ББН). Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, карбонильные соединения и алкилгалогениды.

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

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 изопrenoидах. Полиены. Каротиноиды.

Кумулены: электронное и пространственное строение. Стереохимия кумуленов. Получение.

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 метинового водорода (образование ацетиленидов, реактивов Иодича, 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. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии соединений меди. Циклоолигомеризация алкинов, полиацетилен, карбин. Алкины как диенофилы.

Моноциклические углеводороды. Классификация и номенклатура, структурная изомерия.

Методы синтеза насыщенных циклов: из дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие diazometana с алкенами, синтезы 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.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спиранные системы, конденсированные и мостиковые углеводороды.

Представления о природных полициклических системах, терпенах и стероидах: ментол, камфора, холестерин, борнеол. Каркасные соединения, адамантан.

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, термодинамика 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, хлорметилирование, формилирование. Представление об их механизме ( $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы) 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 арениониевых 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. Триптицен.

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

Полибензолы: пирен, перилен, коронен. Бензпирен, понятие о канцерогенных соединениях.

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

Небензоидные ароматические системы. Циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентаденилий-анион, азулен, аннулены.

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.

Галогенопроизводные углеводородов. 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  $S_N1$ ,  $E1$ ,  $S_N2$  и  $E2$  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 хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение.

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

Ароматические галогенопроизводные. Способы получения. Галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей 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.

Металлорганические соединения. Литий- и магнийорганические соединения. Способы получения из галогенопроизводных и углеводородов, обладающих высокой  $CN$ -кислотностью. Представление о строении реактивов Гриньяра. Природа связи углерод-металл. Химические свойства: взаимодействие с протондонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенопроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, эпоксидами и углекислотой. Использование в синтезе других элементоорганических соединений.

Медьорганические соединения (купраты). Особенности реакционной способности. Применение в органическом синтезе: реакция Кори-Хауса, получение диенов, 1,4-присоединение к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям.

Гидроксипроизводные углеводов. 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: кислотнo-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 Опенауэра. Основные пути применения спиртов.

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.

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.

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 Бухерера). 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. Флюороглуцин: получение, образование эфиров, алкилирование иодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерным превращениям (реакция с  $NH_3$  и  $NH_2OH$ ). Пирогаллол.

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

Простые эфиры и эпоксиды. 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. Краун-эфиры. Комплексообразование с ионами металлов. Применение в межфазном катализе.

Виниловые эфиры. Получение из ацетиленов 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.

Эпоксиды. Номенклатура, получение, свойства.

Карбонильные соединения. 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 диалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление  $\alpha$ -гликолей. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда-Зайцева). Восстановление нитрилов. Реакции карбоновых кислот и их производных с металлоорганическими 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  $C=O$ , 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  $C$ -нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение магниорганических соединений. Кето-енольная 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 Кневенегеля). Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов 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 алколюатов алюминия (равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металлкетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакция Канниццаро).

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азометиновой 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.

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

$\alpha,\beta$ -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  $\text{C}\equiv\text{N}$ -активными соединениями (реакция Михаэля). Эффект винилоггии и  $\text{C}\equiv\text{N}$ -активность  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений.

Кетены. Методы синтеза, реакции присоединения к кетенам как разновидность реакции ацилирования. Димеризация.

Дикарбонильные соединения. Номенклатура и классификация. Способы получения, основанные на реакциях окисления, 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.  $\text{C}$ - и  $\text{O}$ -алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов на примере ацетилацетона.

Хиноны. Получение *o*- и *n*- бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об ион-радикалах. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применении.

Карбоновые кислоты и их производные. Монокарбоновые кислоты и их производные. Классификация и номенклатура.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и альдегидов, синтезы 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 переэтерификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), реакция Перкина. Амиды: кислотнo-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 магниорганическими соединениями. Амидины: причины повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

Дикарбоновые кислоты. Номенклатура и классификация.

Методы синтеза: окисление циклоалканов, алициклических спиртов и кетонов, ароматических и алкилароматических углеводородов, 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 бромирования. 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 антраиловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репеленты, пластификаторы. Терфталевая кислота, диметилтерефталат и его использование.

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. Stereoизомерия и взаимодействие малеиновой и фумаровой кислот, проявление stereoизомерии 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.

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

Нитросоединения. 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 аци-формы: гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Применение нитросоединений. Синтез гидроксилamina из нитроэтана. Нитроуксусный эфир и его применение в синтезе аминокислот.

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. SN-Кислотность фенолнитрометана. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. Продукты неполного восстановления ароматических нитросоединений. Нитрозосоединения: таутомерия, димеризация, реакции конденсации. Фенилгидроксиламин, азоксибензол и их перегруппировки. Гидразобензол, бензидиновая и семидиновая перегруппировки.

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

Амины. Классификация, номенклатура.

Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидрокси- 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, гидроксילирование, 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*-фенилендиаминa и *o*-аминофенола.

Диазо- и азосоединения. 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.

Диазосоединения жирного ряда. Диазометан, диазоуксусный эфир. Синтезы на их основе.

Органические соединения серы. Получение алкансульфокислот и аренсульфокислот. Механизм сульфирования ароматических соединений, сульфирующие агенты, побочные продукты при электрофильном сульфировании, способы выделения сульфокислот. Сульфохлорирование как  $S_E$ -реакция. Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Сульфоны, сульфоксиды, сульфиды. Диметилсульфоксид как растворитель.

Гидроксикислоты. Алифатические гидроксикислоты. Номенклатура и классификация.

Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов и гидроксинитрилов. 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).

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.

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, ацелирования, взаимодействие с магниорганическими соединениями и diaзометаном. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его  $SN$ -кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность и использование в синтезе кетонов и карбоновых кислот.

Аминокислоты, пептиды и белки. 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  $SN$ -кислот, энантиоселективный синтез.

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

Углеводы. Моносахариды. Номенклатура и классификация. Стереоиomerия, конфигурационные ряды. Важнейшие представители. Кольчато-цепная таутомерия.

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

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.

Гетероциклические соединения. 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, пирозлиевая

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.

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 гидрокси- и аминопиридинов, таутомерия гидроксипиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового цикла.

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединениями (синтезы Краупа и Дебнера-Миллера). Окисление хинолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хинолина. Изохинолин. Представление о природных соединениях, лекарственных средствах и красителях – производных пиридина.