

## Программа вступительных экзаменов в аспирантуру ИФАВ РАН по специальности 02.00.03 – органическая химия

### Введение.

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Понятие о конфигурации и конформациях.

Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в органических молекулах. Классификация реагентов и реакций.

Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии и механизме реакций: представление об энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для органических молекул, содержащих  $\pi$ -связи. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена, бута-1,3-диена и высших полиенов, бензола, аллил-радикала, -катиона и -аниона. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Физические методы исследования в органической химии. ИК-Спектроскопия: природа спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения. Электронная спектроскопия: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ-спектров. Спектры протонного магнитного резонанса: природа, основные характеристики (химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность), спектры ЯМР органических соединений. Масс-спектрометрия: основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

### 1. АЛКАНЫ

Природа С-С и С-Н связей ( $sp^3$ -гибридное состояние углерода). Понятие о конформациях и конформерах алканов. Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот.

Термический и каталитический крекинг.

Химические свойства: галогенирование (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетический контроль цепных свободно-радикальных реакций галогенирования. Другие радикальные реакции алканов – сульфирование, крекинг (получение уксусной кислоты и бутан-2-она из бутана). Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Доказательство существования свободных радикалов (Панет). Ионные реакции алканов (дейтериевый обмен и галогенирование в суперкислой среде). Пути использования алканов.

### 2. АЛКЕНЫ

Природа двойной связи.  $Sp^2$ -гибридизация. Геометрическая изомерия (цис, транс- и E, Z-номенклатуры).

Методы синтеза: элиминирование галогенводорода из алкилгалогенидов, воды из спирта. Реакции Гофмана, Коупа, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот их гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

Электрофильное присоединение (Ad). Общее представление о механизме реакции,  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы. Стере- и региоселективность. Современное толкование правила Марковникова: индуктивный и мезомерный эффекты, постулат Хеммонда. Галогенирование: механизмы, стереохимия, стереоизомеры с двумя хиральными центрами.

Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярном механизме. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропан-2-ола.

Окси- и алкоксимеркурирование, механизмы, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции,  $\pi$ -участие, перегруппировка Вагнера-Мейервейна. Влияние природы субстрата, электрофила и растворителя на протекание реакций.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру ( $\text{KMnO}_4$ ) и Криге ( $\text{OsO}_4$ ). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харацу (механизм), присоединение  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{RSH}$  к алкенам и аллильное галогенирование по Циглеру. МО аллильного радикала.

Аллил- и винилгалогениды. Сравнительная подвижность галогена в них. Аллильная перегруппировка.

Полимеризация: радикальная, катионная и анионная. Понятие о металлокомплексном катализе: метатезис, гидрирование, полимеризация алкенов.

Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Методы генерирования карбена и дигалокарбенов. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Присоединение карбеноидов к даоной связи.

### 3. АЛКАДИЕНЫ

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

Бута-1,3-диен, особенности пространственного строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов и сопряженных полиенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильное участие, устойчивость аллильного катиона, его молекулярные орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль.

Понятие о синхронном процессе и перициклических реакциях. Концепция сохранения орбитальной симметрии и теория граничных орбиталей. Понятие о ВЗМО и НСМО реагента и симметрия этих орбиталей. Орбитальный контроль в электроциклических реакциях замыкания и раскрытия цикла, инициируемых термически и фотохимически. Стереохимические правила для электроциклических реакций. Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами. Олигомеризация и полимеризация диенов. Изопреновый каучук.

Аллены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

#### 4. АЛКИНЫ

Природа тройной связи,  $sp$ -гибридизация. Методы синтеза алкинов.  $CN$ -кислотность ацетилена, понятие  $\alpha$  карбанионах. Ацетилениды натрия и меди, магнийорганические производные алкинов: их получение и использование в органическом синтезе. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами (Фаворский, Реппе). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов.

Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

#### 5. СТЕРЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ АСИММЕТРИЧЕСКИМ АТОМОМ УГЛЕРОДА

Понятие об оптической активности и хиральности (энантиомеры), рацематы. *R,S*-номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила пользования ими.

#### 6. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ, НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор (алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, дисульфидов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитридов и др.).

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Понятие нуклеофильности. Основные характеристики  $S_N1$ - и  $S_N2$ -процессов. Энергетический профиль реакции. Реакции нуклеофильного замещения  $S_N2$ -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость  $S_N2$ -реакций. Факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного агента. Принцип ЖМКО.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость  $S_N1$ -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования стабильных карбокатионов.

Электрофильный катализ в  $S_N1$ -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

#### 7. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Литий- и магнийорганические соединения. Природа связи углерод-металл. Строение литийорганических соединений и реактива Гриньяра. Равновесие Шленка.

Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами, реакции переметаллирования и металлирования. Представление о шкале СН-кислотности углеводородов. Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

Переметаллирование как метод синтеза других металлоорганических соединений непереходных металлов из литий- и магнийорганических соединений.

Ртутьорганические соединения. Синтез с помощью литий- и магнийорганических соединений прямым введением ртути по связи углерод-галоген.

Ртутьорганические реагенты как модельные соединения в реакциях электрофильного замещения у насыщенного атома углерода (изотопный обмен ртути, протолиз, галогенирование).  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы.

Стереохимия замещения. Влияние строения субстрата.

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям. Комплексы переходных металлов как катализаторы кросс-сочетания, олигомеризации диенов, гомогенного гидрирования, метатезиса и гидроформилирования алкенов.

## 8. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, сложных эфиров. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизм и стереохимия замещения, перегруппировки с гидридным перемещением. Реагенты регио- и стереоспецифического замещения гидроксила на галоген (комплексы трифенилфосфина с галогенами).

Дегидратация спиртов. Ретропинаколиновая перегруппировка.

Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов – до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида, механизм реакции.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильсмейера, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидроксипероксиды.

Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике. Оксираны. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов.

## 9. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ.

Реакции  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -элиминирования. Классификация механизмов элиминирования:  $E1$ ,  $E2$  и  $E1cB$ . Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Представление о переменном переходном состоянии. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Влияние природы основания на уходящей группы на направление и стереохимию отщепления. Конкуренция процессов  $E1$  и  $S_N1$ ,  $E2$  и  $S_N2$ . Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, алкинов и диенов.

## 10. АРОМАТИЧНОСТЬ. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Строение бензола. Формула Кекуле. Квантово-химическое описание строения бензола. Молекулярные орбитали бензола. Круг Фроста. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Ароматические катионы и анионы.

Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин).

Антиароматичность на примерах циклобутана, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантово-химический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), энергетический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Виттига и другие реакции кросс-сочетания; алкилирование бензола и аренов по Фриделю-Крафтсу; восстановление жирноароматических альдегидов и кетонов, окислительная ароматизация циклогексана и его производных.

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген.

## 11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о  $\pi$ - и  $\delta$ -комплексах. Постулат Хэммонда, структура переходного состояния.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование нафталина и бифенила. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции и использование ее в органическом синтезе.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере фенола и нафталина.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы – изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарилметанов и триарилметанов. Триарилметилкатионы, -анионы и –радикалы. Методы генерирования и стабильность.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в o- и p-положения. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману.

## 12. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения у ненасыщенного атома углерода.

Механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ ), примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

$S_{Ar}1$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

### 13. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Методы получения альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Арилирование и формилирование аренов.

Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов.

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Сравнение свойств двойной углерод-углеродной и углерод-кислородной связей. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов и меркаптанов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности  $C=O$  группы на примере алкилирования и ацилирования литиевых солей дитианов. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Бензоиновая конденсация. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азоистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Перегруппировка Бекмана. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами. Синтез спиртов, побочные реакции в этом синтезе. Реакция альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) как метод синтеза алкенов. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций. Реакция нитрозирования кетонов. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения  $C-RH$  и  $O-H$  кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов в реакциях алкилирования. Влияние природы катиона, среды, алкилирующего агента на направление ( $O$ - или  $C$ -) алкилирования. Аминирование енолят-иона. Алкилирование и ацилирование енаминов. Интерпретация данных в рамках ЖМКО. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и основной средах, механизм реакции. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Реакции Кневенагеля и Перкина.

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция Реформатского.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления, восстановление  $C=O$ -группы до  $CH$ -группы. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка.

Окисление альдегидов, реагенты окисления. Аутоокисление альдегидов. Окисление кетонов пероксикислотами по Байеру-Виллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Каниццаро (прямая и перекрестная реакции).

$\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

1,2-Дикарбонильные соединения. Синтез глиоксаля и диацетила.

## 14. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов и алкилбензолов.

Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений; карбонилирование олефинов по Реппе; алкоксикарбонилирование галогенидов карбонилем никеля. Синтезы на основе малонового эфира.

Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Представление о корреляционных уравнениях карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы. Относительная реакционная способность их в реакциях присоединения нуклеофильных агентов по карбонильной группе.

Общие представления о механизме присоединения-отщепления.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколюлятов ацилгалогенидами, ацилирование карбоксилат-анионов, синтезы с использованием карбодиимидов, реакция кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров-лактонов.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 3-оксокислот.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, фосгена. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов -- по Розенмунду и комплексными гидридами металлов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; синтезы с применением карбодиамида, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами (синтез формилацетата).

Кетены как внутренние ангидриды: их строение, способы получения и свойства. Промышленный способ получения уксусного ангидрида (из кетена).

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование амбидентного цианид-иона (с использованием межфазного катализа). Свойства нитрилов: гидролиз, аминолиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями.

Соли. Пиролитическая кетонизация, электролиз (Кольбе), бромдекарбоксилирование по Хунедиккеру.

Декарбоксилирование карбоновых кислот. Галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому.

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая кислота, особенности ее химического поведения, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсация с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид и амид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее практическое применение (наилон). Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних циклов и макроциклов.

Синтез алкенов анодным окислением 1,2-дикарбоксилатов до Кольбе ти реакцией 1,2-дикарбоновых кислот с тетраацетатом свинца. Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид и его применение в синтезе.  $\alpha,\beta$ -Непредельные кислоты, методы их синтеза: дегидратация  $\beta$ -гидроксикислот, реакция Кневенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина (синтез коричных кислот).

Реакция присоединения по двойной связи  $C=C$  (включая реакцию Михаэля). Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (пероксикислоты) и по Вагнеру (перманганат). Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир в диеновом синтезе.

## 15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитроалканы. Методы синтеза: из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование аренов. Строение нитро-группы (семиполярная связь, мезомерия).

Кислотность и таутомерия нитроалканов. Взаимодействие солей нитроалканов с концентрированной серной кислотой. Реакция нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка и превращение фенилгидроксиламина в п-аминофенол. Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах.

## 16. АМИНЫ

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений и алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов.



Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов. Реакции алкилирования аминов. Защита аминогруппы. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

## 17. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина.

Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Амбидентный характер диазотат-иона.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил, галоген, циано-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования солями диазония ароматических и непредельных соединений (Гомберг, Меервейн). Синтез металлоорганических соединений (Несмеянов). Борфториды арендиазониев в синтезе ароматических ониевых соединений. Диарилгалогенониевые соли и другие соединения многовалентного иода.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

Диазометан, его строение. Получение из N-нитрозо-N-метилмочевины. Реакции диазометана с HO-кислотами, альдегидами, кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот. Реакция Арндта-Айстерта, перегруппировка диазокетонов (Вольф).

## 18. ФЕНОЛЫ

Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония.

Кумольный метод получения фенола в промышленности. Свойства: фенолы как HO-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и O-Алкилирование фенолятов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре ятов и нафтолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Аномальные продукты в реакции Реймера-Тимана. Формилирование фенолов по Вильсмейеру. Конденсация фенолов с карбонильными соединениями (фенол-формальдегидные смолы), фенолфталеин и флуоресцеин.

Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен)

Понятие о сигматропных перегруппировках. Орбитальный контроль простейших сигматропных перегруппировок. Окисление фенолов и пространственно затрудненных фенолов. Ароксильные радикалы и их превращения.

Представление о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).

## 19. ХИНОНЫ

Хиноны. Получение о- и п-хинонов, нафтохинона, антрахинона. Химические свойства хинонов: реакции 1,4-присоединения, хиноны как диенофилы в реакциях

Дильса-Альдера, взаимодействие с гидросиламином, фотохимическое ацилирование. Хингидрон. Семихинон. Хлоранил как окислитель.

## 20. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ЦИКЛОАЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах (угловое, торсионное, трансаннулярное) и подразделение алициклов на малые, средние и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в образной конформации кресла циклогексана.

Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Свободные конформационные энергии заместителей в кольце циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность. Реакции замещения и отщепления. Зависимость скорости реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе циклоалканов от размера цикла.

Принцип Кертана-Гаммета. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация бута-1,3-диена).

Трансаннулярные реакции в средних циклах. Бициклические, полициклические соединения, спираны. Понятие о каркасных углеводородах на примерах адамантана, кубана, тетраэдрана. Понятие о катенанах и ротаксанах.

## 21. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация гетероциклов. Роль гетероциклов в природе и в различных областях производства.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование, меркурирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пирролкалий- и пирролмагнийгалогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Индол. Синтез производных индола из фенигидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование, аминотетилирование по Манниху. Индолнатрий- и индолмагнийгалогениды, их реакции. Оксопроизводные индола, лактм-лактаманная таутомерия.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру.

Пиридин и хинолин как основания. Реакции их с галогеналканами. Комплексы пиридина с серным ангидридом и бромом. Отношение пиридина и хинолина к окислению и восстановлению. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакциях электрофильного замещения. Нуклеофильное замещение атомов водорода в

пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин), гидроксидом калия и фениллитием. Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и –хинолинов.

Протонная подвижность водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и –хинолинов. 2-Метилпиридины и –хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

## **22. ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И КОНЦЕПЦИЯ СОХРАНЕНИЯ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ**

Понятие о синхронном процессе в перициклических реакциях. Концепция сохранения орбитальной симметрии в теории граничных орбиталей. Понятие о ВЗМО и НСМО реагента и симметрии этих орбиталей. Орбитальный контроль в электроциклических реакциях замыкания и раскрытия цикла, инициируемых термически и фотохимически.

Стереохимические правила для электроциклических реакций. Реакции циклоприсоединения и их классификацию Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях. [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединение.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.**

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, *Органическая химия*, М., Бином, 1999-2002, т.1–4.
2. А.Терней, *Современная органическая химия*, М., Мир, 1981, т. 1-2.
3. Дж. Робертс, М. Кассерио, *Органическая химия*, М., Мир, 1978, т.1-2.
4. Ю.С. Шабаров, *Органическая химия*, т.1, 2, М., Химия, 1994.
5. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, *Начала органической химии*, М., 1974, т.1-2.
6. Дж. Марч, *Органическая химия*, М., Мир, 1987-1988.
7. В.М.Потапов, *Стереохимия*, М., Химия, 1978.
8. Р.Моррисон, Р.Бойд, *Органическая химия*, М., Мир, 1974.
9. Дж. Бенкс, *Названия органических соединений*, М., Мир, 1980.
10. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, М., Химия, 1976
11. Ф.Керри, Р.Сандберг, *Углубленный курс органической химии*, М., Химия, 1981.
12. Г.Беккер, *Введение в электронную теорию органических реакций*, М., Мир, 1977.