

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина»
(ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина»)

Программа
вступительного испытания для поступающих на обучение
по программам магистратуры на направление подготовки
04.04.01 «Химия»

Сыктывкар – 2019

1. ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ ПОСТУПАЮЩЕГО

Поступающий должен знать: состав, строение и свойства органических веществ - представителей основных классов органических соединений: углеводов, гомофункциональных соединений, гетерофункциональных соединений, гетероциклических соединений

Поступающий должен уметь: дать характеристику химических свойств органических соединений, привести примеры химических реакций, описать строение соединений и их устойчивость.

2. ПЕРЕЧЕНЬ И КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Электронное строение органических соединений

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Классификация органических соединений.

Основные положения теории строения органических соединений. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -Связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных

эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.

1.2. Основы стереохимии

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (син- перипланарная), заторможенная (анти-перипланарная) скошенная (гош-) конформации.

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип К,8-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана-Ингольда-Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э. Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезо-формы. *Эритро-* и *трео-*номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. *Цис-*, *транс-*; *Ъ-*, *Е-* и *син-*, *анти* — номенклатура.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ 2.1.

Алканы

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа С-С и С-Н связей в алканах.

Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг.

2.2. Алкены

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и 2-, Δ -номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные p -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (A_{E}). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие A_{E} -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью $KMnO_4$ или N_2O_7 в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Хараши (механизм) и аллильное

галогенирование. Молекулярные л-орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

2.3. Алкины

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.

Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. СН-кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.

2.4. Алкадиены

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3- диенов.

Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его л-орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Участие низших свободных (НСМО) и высших заполненных (ВЗМО) орбиталей реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза.

Строение аллена, реакции присоединения к алленам.

2.5. 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 и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана.

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

2.6. Арены

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.

Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

2.7. 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 л- и а-комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

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

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

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования.

2.8. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

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

Механизм присоединения-отщепления δ_{MAg} , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные комплексы Мейзенгеймера и их строение.

δ_{M1} -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

Механизм δ^1 в ароматическом ряду и область его применения.

Самостоятельная работа (темы для самостоятельного изучения):

Природные источники углеводородов и их использование в промышленности. Лабораторные способы получения углеводородов. Методы исследования органических соединений: электронная, ИК, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. Применение этих методов для идентификации углеводородов.

3. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Способы получения

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

3.2. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики δ_{N1} , реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции δ_{M2} -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость δ_{K2} реакций..

Реакции δ_{K1} -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов.

3.3. Реакции элиминирования

Реакции элиминирования. α - и Р-Элиминирование. Классификация механизмов Р- элиминирования: E1, E2 и E1cB. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов E2 и δ m2, E1 и δ m1. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций Р-элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.

Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца).

Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.

3.4. Металлоорганические соединения

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

Самостоятельная работа (темы для самостоятельного изучения):
Природные источники галогенпроизводных углеводородов и их использование в промышленном оргсинтезе. Лабораторные способы получения галогенпроизводных углеводородов. Методы исследования органических соединений: электронная, ИК,

ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. Применение этих методов для идентификации галогенпроизводных углеводов.

4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы S_N1 , S_N2 , и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

4.2. Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

4.3. Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония. Кумольный способ получения фенола в промышленности.

Свойства фенолов. Фенолы как ОН-кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру.

Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

4.4. Простые эфиры

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.

Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α -галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетиленов и α -галогенэфиров)

4.5. Альдегиды и кетоны

Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений. Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения C-H и O-H кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Алкилирование и ацилирование енаминов.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. 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. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление C=O группы до CH₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции)

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

4.6. Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие

с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л. Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

Самостоятельная работа (темы для самостоятельного изучения): Природные источники кислородсодержащих орг. соединений и их использование в промышленном оргсинтезе. Методы исследования органических соединений: электронная, ИК, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. Применение этих методов для идентификации кислородсодержащих орг. соединений .

5. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

5.1 Амиды

Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А. Гофмана, Т. Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

5.2. Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства

нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда .

5.3. Амины

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

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов . Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.

5.4. Диазосоединения

Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, α-диазокарбонильные соединения.

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).

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

5.5. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов, номенклатура.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиаофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные л-орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные п-орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное

замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

Самостоятельная работа (темы для самостоятельного изучения):

Природные источники азотсодержащих орг. соединений и их использование в промышленном оргсинтезе. Методы исследования органических соединений: электронная, ИК, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. Применение этих методов для идентификации азотсодержащих орг. соединений .

6. ПРИРОДНЫЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы α- аминокислот и разделение рацемических форм.

Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, окисление аминокислот.

Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

6.2. Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α- и β- Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов, как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов иодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с

фенилгидразином. Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

6.3. Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

3. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Экзамен проходит в виде письменного тестирования. Время выполнения заданий 40 минут. Всего заданий 20.

За каждый ответ оценка (5 баллов) складывается следующим образом:

2 балла - за правильный выбор ответа;

3 балла - за правильный ответ на дополнительное задание (схемы реакций и структурные формулы).

Максимальный балл оценивания в целом - 100 баллов. Минимальный балл для прохождения испытаний - 60 баллов.

Пример задания

Задание 1 (выберите один вариант ответа)

Функциональной группой, которая относится к мета-ориентантам в реакциях электрофильного замещения, является... **Варианты ответов:**

- 1) $-\text{CH}_3$
- 2) $-\text{OCH}_3$
- 3) $-\text{COOH}$
- 4) $-\text{H}_2$

С помощью резонансных структур, показывающих распределение электронной плотности в бензольном кольце, обоснуйте свой ответ.

4. ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. Т. 1-4.
2. Практикум по органической химии/ Под ред. Н.С.Зефирова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 268 с.
3. Ким А.М. Органическая химия. - Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. Эл. доступ по адресу www.byulyu.ru
4. Белобородов В.П. Органическая химия. Книга 1. Основной курс. - М.: Дрофа, 2008. Эл. доступ по адресу www.byulyu.ru
5. Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Книга 2. Специальный курс. - М.: Дрофа, 2008. Эл. доступ по адресу www.byulyu.ru
6. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир. - 1981. - Т.1,2.
7. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир. - 1978. - Т.1,2.
8. Органикум. М.: Мир. - 1992. - Т. 1,2.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н. Начала органической химии. М.: Мир. -1974. - Т.1,2.
10. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия. - 1994. - Т.1,2.