

**Программа  
вступительного испытания по специальной дисциплине  
в аспирантуре НИЦ «Курчатовский институт»  
по группе научных специальностей**

**1.4. Химические науки  
1.4.3. Органическая химия**

**1. Общие положения**

1.1. Данная программа предназначена для подготовки к вступительным испытаниям в аспирантуру по специальной дисциплине. Программа вступительных испытаний в аспирантуру подготовлена в соответствии с федеральными государственными образовательными стандартами высшего образования (уровень магистра или специалиста).

Экзамен проводится с целью выявления у поступающего объёма научных знаний, научно-исследовательских компетенций, навыков системного и критического мышления, необходимых для обучения в аспирантуре. Поступающий должен показать профессиональное владение теорией и практикой в предметной области, продемонстрировать умение вести научную дискуссию.

1.2. Программой устанавливается:

форма, структура, процедура сдачи вступительного испытания;

шкала оценивания;

максимальное и минимальное количество баллов для успешного прохождения вступительного испытания;

критерии оценки ответов.

1.3. Вступительное испытание проводится на русском языке.

1.4. Организация и проведение вступительного испытания осуществляется в соответствии с Правилами приема, утвержденными приказом НИЦ «Курчатовский институт».

1.5. По результатам вступительного испытания, поступающий имеет право подать на апелляцию о нарушении, по мнению поступающего, установленного порядка проведения вступительного испытания и (или) о несогласии с полученной оценкой результатов вступительного испытания в порядке, установленном Правилами приема, действующими на текущий год поступления.

## **2. Форма, процедура проведения и шкала оценивания вступительного испытания**

2.1. Вступительное испытание проводится в форме экзамена на основе билетов. Экзамен проходит в устной форме. Подготовка к ответу составляет 1 астрономический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Ответ на билет оценивается от 0 до 10 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

Билет включает в себя два вопроса в соответствии с перечнем тем, установленных данной Программой, на которые необходимо дать развернутые и полные ответы.

Вопросы включают в себя вопросы по научной специальности  
1.4.3. Органическая химия.

В случае проведения экзамена в дистанционном формате вступительное испытание проводится в режиме видеоконференцсвязи.

2.2. Экзамен по специальной дисциплине оценивается по 10-балльной шкале. Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания по специальной дисциплине, устанавливается равным 4 баллам.

### **Шкала оценивания**

<b>Оценка, баллы</b>	<b>Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой</b>
9-10	Поступающий уверенно владеет материалом, приводит точные формулировки теорем, процессов и явлений, и других утверждений, сопровождает их строгими и полными доказательствами, уверенно отвечает на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.
6-8	Поступающий владеет материалом, приводит точные формулировки теорем, процессов и явлений, и других утверждений, сопровождает их доказательствами, в которых допускает отдельные неточности. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.
4-5	Поступающий знаком с основным материалом программы, приводит формулировки теорем, процессов и явлений, и других утверждений, но допускает некоторые неточности, сопровождает их доказательствами, в которых допускает погрешности либо описывает основную схему доказательств без указания деталей.

	Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.
0-3	Поступающий не владеет основным материалом программы, не знаком с основными понятиями, не способен приводить формулировки теорем, процессов и явлений, и других утверждений, не умеет доказывать теоремы и другие утверждения, не знает даже схемы доказательств. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

## **Содержание вступительного испытания**

### **Общая часть**

Предмет органической химии. Углерод, распространённость органических соединений, их специфика. Природные и синтетические органические соединения.

Основные этапы развития органической химии как науки. Её место среди других химических и естественнонаучных дисциплин. Связь органической химии с неорганической химией, биохимией, химической технологией.

Ведущая роль органической химии в решении важнейших задач народного хозяйства и в научно-технической прогрессе: в промышленности (создание материалов, отвечающих потребностям современной техники), а сельском хозяйстве (создание высокоэффективных пестицидов), в здравоохранении (создание нетоксичных и эффективных лекарственных средств), в энергетике (природный газ, нефть, каменный уголь и их переработка). Роль органической химии и охране окружающей среды.

Эмпирические, молекулярные, структурные формулы органических соединений. Гомология, изомерия. Многообразие типов структур органических соединений. Молекулярные модели (шаростержневые, Стюарта-Бриглеба, Дрейдинга).

Общие представления о типах химических связей в органических соединениях, об электронных и пространственных эффектах в органической химии, о взаимодействии между атомами, группами атомов, через связи и через пространство, о концепции электронных смещений (об индуктивном эффекте, эффекте сопряжения и сверхсопряжения).

Классификация органических соединений (по скелету, функциональным группам, степени насыщенности); генетическая связь между классами веществ; переход от простых к более сложным.

Принципы современной номенклатуры ИЮПАК. Использование тривиальных и рациональных названий.

Классификация органических реакций: а) по характеру структурных изменений - реакции присоединения, замещения, элиминирования, перегруппировки; б) по типу разрыва связи: гомолитические, гетеролитические; в) по характеру реагирующих частиц: радикальные, гетеролитические (электрофильные, нуклеофильные), молекулярные. Рассмотрение реакционной способности органических веществ на основе представлений о взаимном влиянии атомов в молекуле на основе чёткой взаимосвязи строение-свойства (с использованием электронных, стереохимических воззрений и общих представлений квантовой химии).

Общие представления о механизмах органических реакций. Кинетический и термодинамический контроль реакции. Характер реагентов и типы интермедиатов.

## **I. Ациклические соединения**

### **1.1. Углеводороды**

1.1.1. Алканы. Гомологический ряд. Структурная изомерия алканов. Природные источники предельных углеводородов (природный газ, нефть).

Лабораторные и промышленные методы получения алканов (гидрирование ненасыщенных углеводородов, реакция Вюрца-Шорыгина, реакция Кольбе (из солей карбоновых кислот), алкилирование олефинов, процесс Фишера-Тропша).

Физические свойства алканов и закономерности их изменения в гомологическом ряду.

Строение предельных углеводородов. Природа ковалентной связи. Гибридизация, атомные и молекулярные орбитали. Пространственное строение. Конформационная изомерия. Проекция Ньюмена. Физико-химические параметры ковалентной связи. Гомолитическое (образование свободных радикалов) и гетеролитическое (образование карбокатиона и карбаниона) расщепление СН-связей.

Химические свойства алканов (галогенирование, нитрование по Коновалову, газофазное нитрование, сульфохлорирование, окисление, изомеризация); механизм реакций. Методы галогенирования алканов. (фторирование, хлорирование, бромирование, йодирование). Селективность в радикальных реакциях алканов. Относительная стабильность алкил-радикалов как один из факторов, определяющих селективность в реакциях галогенирования алканов. Радикальный и ионный пути расщепления алканов при крекинге. Механизмы каталитического крекинга. Отдельные представители алканов (метан, этан и др.); их практическое значение. Нефть как ценное химическое сырье, состав. Пути переработки нефти: перегонка, риформинг, крекинг. Моторное топливо. Октановое число.

1.1.2. Алкены. Гомологический ряд. Изомерия: структурная и геометрическая. Относительная стабильность структурных и E, Z-изомеров. Способы получения. Использование природных газов и газов крекинга. Крекинг предельных углеводородов как основной промышленный метод получения алкенов. Реакции дегидрирования алканов, дегидрогалогенирования галогеналканов, дегалогенирования 1,2-дигалогеналканов, дегидратация спиртов. Региоселективность в реакциях элиминирования производных алканов: правила Зайцева и Гофмана.

-связи.  $\pi$ Физические свойства алкенов, строение. Природа двойной 2-Гибридизация. Влияние заместителя при двойной связи на её полярность. Индуктивный эффект метильной группы. Эффект гиперконъюгации.

-связи и устойчивости промежуточных карбокатионов. Правило Марковникова. Перекисный эффект (Хараш) в реакциях алкенов с галогеноводородами. Каталитическое алкилирование алкенов как промышленный путь синтеза алканов. Условия, механизм, значение этой реакции.  $\pi$ Реакции присоединения к алкенам. Представления о механизмах электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей ртути (II), бороводородов (Браун), водорода. Объяснение регионаправленности присоединений к несимметричным алкенов с позиции полярности

Окислительные превращения алкенов. Окисление без расщепления связи C-C (образование гликолей, реакция Вагнера), эпоксицирование (Прилежаев). Окисление

с расщеплением углеродного скелета с помощью  $\text{KMnO}_4$  и других окислителей; конечные продукты реакции. Озонирование алкенов. Реакции с участием аллильного фрагмента алкенов.

Реакции полимеризации как важнейший синтетический метод органической химии. Радикальная и ионная полимеризации алкенов, механизмы процессов. Полиэтилен (высокого и низкого давления). Полипропилен. Стереорегулярная полимеризация.

Алкены - сырьё в промышленной органической химии и важные объекты в тонком органическом синтезе.

1.1.3. Алкадиены: кумулены, сопряжённые и изолированные диены, их относительная стабильность. Структурная, стереоизомерия и номенклатура.

Синтезы алленов и некоторые их превращения: гидрирование, изомеризация, димеризация.

Углеводороды с сопряжёнными двойными связями. Бутадиен (дивинил), синтез на основе бутана, этилового спирта (способ С.В.Лебедева), ацетилена и формальдегида. 2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен), синтез на основе пентана, изобутилена и формальдегида. 2,3-Диметил-1,3-бутадиен, получение из ацетона. Строение 1,3-алкадиенов. Эффект сопряжения. Энергия сопряжения.

Химические свойства сопряжённых диенов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Кинетический и термодинамический контроль реакций. Галогенирование и гидрогалогенирование: механизм (ионный, радикальный); нитрование: механизм (радикальный). Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера, механизм), его использование.

Натуральный и синтетический каучуки: свойства. Работы С.В.Лебедева. Бутадиеновый и изопреновый каучуки; механизм радикальной и ионной полимеризации диеновых углеводородов. Физико-химические и химические методы установления строения каучуков, стереорегулярные каучук. Сополимерные каучуки. Вулканизация каучука.

1.1.4. Алкины. Гомологический ряд. Номенклатура и изомерия. Способы синтеза ацетилена (карбидный, термореактинг алканов, окислительный пиролиз

метана) и его гомологов. Алкилирование ацетиленидов. Синтез алкинов дегидрогалогенированием вицинальных дигалогенозамещённых алканов.

Физические свойства. Строение алкинов. Природа тройной связи. sp-Гибридизация. Длина, энергия связи, валентный угол. Изменение свойств атома углерода в ряду этан - этилен - ацетилен в зависимости от типа гибридизации. Химические свойства алкинов. СН-Кислотность ацетиленов: ацетилениды и магнийорганические производные ацетиленов; кинетический и термодинамический контроль во взаимопревращениях моно- и дизамещённых ацетиленов при действии оснований (аминоалкиламида калия, лития и др.).

С связи алкинов. Гидрирование, гидроборирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция М.Г.Кучерова). Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Особенности реакции М.Г.Кучерова: причина неустойчивости образующегося винилового спирта. Правило Эльтекова. Реакции нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи, механизм. Присоединение спиртов (работы А.Е.Фаворского), тиолов, органических кислот и синильной кислоты. Значение этих реакций, применение образующихся соединений. Использование ацетилена для синтеза алкилвиниловых эфиров, винилацетата, трихлорэтена и др.≡Комплексообразование. Региоселективность в реакциях присоединения к С

Реакции замещения. Ацетилен и его однозамещённые как СН-кислоты. Реакции конденсации ацетилена с формальдегидом и ацетоном (А.Реппе, А.Е.Фаворский) и их значение для органического синтеза.

Полимеризация. Ди-, три- и тетрамеризация ацетилена. Винилацетилен, его значение. Диацетилен.

## **1.2. Моно- и полифункциональные соединения**

### **1.2.1. Галогенопроизводные углеводородов.**

Галогеноалканы, -алкены, -алкины с одним атомом галогена.

Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Галогенирование алканов. Промышленное хлорирование метано-водородной фракции газов крекинга.

Каталитическое и фотохимическое (радикальное) хлорирование. Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов. Взаимодействие спиртов с галоидными соединениями фосфора. Физические свойства.

Особенность строения галогеноалканов. Поляризация связи углерод-галоген. Индуктивный эффект (-I). Изменение физико-химических параметров связей C-галоген в ряду фтор-, хлор-, бром-, иодпроизводных. Винильные и аллильные галогенопроизводные: их строение.

Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения в ряду галогенопроизводных: синтез из них соединений различных классов: спиртов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, роданидов, аминов, азидов, нитросоединений, нитрилов и других функционализированных производных. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Механизмы SN1 и SN2. Понятие о переходном состоянии. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения: строение субстрата, нуклеофильность реагента, природа растворителя. Различие в реакционной способности галогенозамещённых алкилов, винилов и аллилов.

Реакции элиминирования. Дегидрогалогенирование. Механизмы E1 и E2. Конкуренция реакций SN и SE. Правило Зайцева.

Взаимодействие галогеналканов, -алкенов, -алкинов с металлами. Магнийорганические соединения из алкил-, алкенил- и аллилгалогенидов: их свойства. Литийалкилы, их синтез и использование в тонком органическом синтезе.

Полигалогеналканы. Химические свойства. Гидролиз. Представление о реакции теломеризации (радикальная полимеризация алкенов в присутствии полигалогеналканов). Представители: дихлорэтан, хлороформ, бромформ, четырёххлористый углерод: их использование в лабораторных исследованиях и в промышленности. Генерирование дигалогенкарбенов, их синтетическое использование.

Фторпроизводные углеводородов. Фторуглеводороды и фторуглероды. Номенклатура. Методы получения: присоединение к алкенам фтороводорода,



некаталитическое и каталитическое фторирование фтором, фторирование фторидами металлов, электрохимическое фторирование. Физические свойства. Физико-химические параметры. Природа связи С-Ф. Химические свойства, высокая термическая устойчивость. Химическая инертность фторуглеродов.

Фторалкены. Методы синтеза, каталитическое гидрофторирование ацетилена. Пиролиз дихлорметана как промышленный способ получения тетрахлорэтилена. Тефлон. Фтордиены. Области практического применения.

### **1.1.2. Органические соединения, содержащие кислород.**

Спирты. Предельные одноатомные спирты. Изомерия (углеродной цепи, положения функциональной группы). Номенклатура. Общие методы синтеза спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогеналкилов, каталитическое восстановление альдегидов, металлорганический синтез. Работы В. Гриньяра по синтезу первичных, вторичных и третичных спиртов с помощью магнийорганических соединений, использование цинкорганических соединений.

Спирты как основания, нуклеофильные реагенты и О-Н-кислоты. Реакции, проходящие с замещением водорода в гидроксильной группе и гидроксильной группы. Образование алколюлятов, простых и сложных эфиров, галоидных алкилов, алкилсульфатов. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты в реакциях нуклеофильного замещения спиртов. Дегидратация спиртов. Дегидрирование и окисление. Основные представители спиртов (метиловый, этиловый, бутиловый и амиловые спирты); промышленные способы получения, прикладное значение. σФизические свойства спиртов. Межмолекулярная водородная связь. Строение спиртов. Характер

Непредельные одноатомные спирты. Изомерия. Аллиловый спирт: получение из пропилена, глицерина. Физические и химические свойства. Реакции за счёт двойной связи и гидроксильной группы. Реакции окисления, их зависимость от природы окислителя. Аллильная перегруппировка (механизм). Виниловые спирты, их изомеризация.

Многоатомные спирты. Двухатомные спирты (гликоли). Изомерия, номенклатура. Общие и специальные методы синтеза. Получение этиленгликоля из

этиленоксида, 1,2-дихлорэтана, 2-хлор-1-этанола. Физические и химические свойства. Пинаколиновая перегруппировка. Практическое значение. Трёхатомные спирты (глицерины): методы получения - синтетический метод из пропилена, каталитический гидролиз жиров. Химические свойства: образование глицератов, сложных эфиров с органическими и минеральными кислотами. Нитроглицерин. Динамит. Сравнительная кислотность одно-, двух- и трёхатомных спиртов; их способность образовывать гликоляты и глицераты.

Простые эфиры-С-Н-связи (галогенирование и образование гидроперекисей). Краун-эфиры и их применение в синтетической практике. Диэтиловый эфир, эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, (целлозольвы, диглим)полиэтиленгликоли. Тетрагидрофуран и диоксан. Виниловые эфиры. Образование сложных виниловых эфиров из ацетилена и карбоновых кислот.α. Общие методы синтеза диалкиловых и алкилвиниловых эфиров (дегидратацией спиртов, из алкилгалогенидов и алкоголятов, из алкинов и др.). Свойства простых эфиров. Участие неподелённых электронных пар кислорода в превращениях простых эфиров. Образование оксониевых солей, расщепление связей С-О. Реакции, сопровождающиеся гомолизом α-Окиси. Методы синтеза, свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Окись этилена как сырьё для промышленного синтеза растворителей, реагентов (спирты, этаноламины).

Альдегиды и кетоны. Изомерия. Номенклатура. Методы синтеза: реакция М.Г.Кучерова, окисление и дегидрирование первичных и вторичных спиртов, пиролиз карбоновых кислот. Магнийорганический синтез на основе ортомуравьиного эфира. Оксосинтез - присоединение оксида углерода (II) и водорода к алкенам. Физические свойства. Строение карбонильной группы, её полярность, поляризуемость.

Превращения карбонильной группы альдегидов и кетонов: получение бисульфитных производных, циангидринов, гидразонов, оснований Шиффа, оксимов, гем-дигалогеналканов. Использование альдегидов и кетонов в синтезе соединений других классов. Реакции альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями: синтезы спиртов. Реакция Виттига. Получение ацеталей.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов. Восстановление комплексными гидридами. Восстановительное аминирование кетонов. Окисление альдегидов и кетонов. Качественные реакции альдегидов: реакция серебряного зеркала, с гидроксидом меди (II), с фелинговой жидкостью. Реакция В.Е.Тищенко (образование сложного эфира).

Кислотно-основной катализ в реакциях карбонильных соединений. Галогенирование. Альдольно-кетоновые конденсации. Синтез пентэритрита. Реакция Манниха. Уплотнение муравьиного альдегида (А.М.Бутлеров).

Реакции полимеризации. Циклические тримеры. Линейные полимеры. Муравьиный и уксусный альдегиды, ацетон: способы их технического получения, применение.

$\alpha$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Их синтезы. Акролеин. промышленные методы синтеза: газофазным окислением пропилена и альдольной конденсацией муравьиного и уксусного альдегидов. Сопряжение карбонильной группы к связи  $C=C$ . Винилология. 1,2- и 1,4-Реакции присоединения (галогеноводородов, спиртов, бисульфита натрия, цианистого водорода, аминов). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное окисление и восстановление. Полимеризация и окисление акролеина.

Винилкетоны. Строение. Свойства.

Кетены. Строение. Синтез каталитическим пиролизом ацетона или уксусной кислоты. Дикетен, синтетическое значение (см. ацетоуксусный эфир).

Диальдегиды и дикетоны-Дикетоны, ацетилацетон: получение (конденсацией этилового эфира уксусной кислоты с ацетоном), свойства (реакции карбонильных и метиленовой групп, кето-енольная таутомерия. Хелатные металлические производные). $\beta$ -Дикетоны, диацетил.  $\alpha$ . Получение, свойства.

Карбоновые кислоты и их производные. Изомерия, номенклатура. Методы синтеза. Окисление первичных спиртов и альдегидов. Гидролиз нитрилов. Металлорганический синтез. Оксосинтез (реакция карбонилирования непредельных соединений), синтезы на основе малонового эфира (см. дикарбоновые кислоты) и ацетоуксусного (см. кетокислоты) эфиров.

Физические свойства. Межмолекулярные водородные связи и образование ассоциатов.

Строение карбоксильной группы. Кислотные свойства. Связь между строением константами диссоциации кислот.

Реакции карбоновых кислот: получение солей, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов и нитрилов. Галогенирование и пиролиз кислот. Взаимодействие функциональных производных карбоновых кислот к гидридным восстановителям, к аммиаку и аминам, магнийорганическим соединениям.

Свойства солей карбоновых кислот: пиролиз, электролиз, взаимодействие с алкил- и ацетилгалогенидами. Синтез амидов кислот из аммонийных солей.

Сложные эфиры. Реакция этерификации, механизм. Гидролиз, аммонолиз и переэтерификация сложных эфиров. Сложноэфирная конденсация. Восстановление натрием в спирте. Винацетат, его полимеризация.

Использование ангидридов и хлорангидридов как ацилирующих реагентов. Сравнение карбоновых кислот и их производных по ацилирующей активности. Синтез альдегидов из хлорангидридов.

Нитрилы и амиды, их взаимные переходы. Перегруппировка амидов (Гофман).

Муравьиная и уксусная кислоты. Промышленные методы синтеза. Применение. Высшие органические кислоты (мыла, ПАВ). Жиры. Гидроперекиси и перекиси кислот.

-Сопряжение COOH группы и C=C связи. Реакции по C=C связи (механизм через стадию 1,4-присоединения) и по карбоксильной группе. Полимеризация и сополимеризация. Акриловая кислота, её эфиры. Акрилонитрил, методы синтеза, реакции цианэтилирования. Полимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот, промышленный синтез соответствующих мономеров. Органические стёкла. Полиакрилонитрил - нитрон. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Гидрогенизация растительных жиров (работы С.А.Фокина), омыление жиров.  $\omega$ -оксинитрилов. Физические свойства. Строение.  $\beta$ , $\alpha$ Одноосновные непредельные карбоновые кислоты. Изомерия, номенклатура. Синтез из галогенозамещённых кислот и

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Общие и специфические свойства дикарбоновых кислот. Отношение к нагреванию щавелевой, малоновой, янтарной кислот. Щавелевая кислота (технический способ получения из формиата натрия). Малоновый эфир: синтез на основе хлоруксусной кислоты. Строение малонового эфира (СН-кислота) и его сопряжённого аниона. Янтарная кислота, методы её синтеза, применение. Адипиновая кислота, синтез из циклогексанона и по реакции Реппе (из ацетилен). Применение.

Двухосновные непредельные кислоты. Строение. Цис-транс-изомерия. Промышленное применение. Стеклопласты.

Металлорганические соединения. Типы связей углерод-металл (ковалентная, ионная, многоцентровая,  $\pi$ -связь). Общие методы получения и свойства металлорганических соединений. Примеры синтеза и превращений литий-, магний-, цинк- и других металлоорганических соединений. Реакции с протонными кислотами (-О-Н, -S-Н, -N-Н), кислородом, галогенами и др. Применение в органическом синтезе.

### 1.1.3. Гетерофункциональные соединения

Оксикарбоновые кислоты-нитроспиртов, непредельных карбоновых кислот (реакция Реформатского и др.). Строение. Взаимное влияние окси- и карбоксильной групп.  $\beta$ -оксикислоты). Изомерия и номенклатура. Общие методы их синтеза из альдегидов и кетонов (через оксинитрилы) галогензамещённых кислот,  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\alpha$ . Классификация по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп (

Химические свойства: реакции за счёт карбоксильной и гидроксильной групп. Зависимость свойств (кислотность, поведение при нагревании) оксикислот от расположения гидроксильной группы. Гликолевая и молочная кислоты. Распространённость в природе.

Оптическая изомерия. Работы Л.Пастера. Понятие о поляризованном свете и оптической активности. Оптическая изомерия как вид стереоизомерии. Асимметрический атом углерода.

Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Молочная кислота. Проекционные формулы Э.Фишера. Абсолютная конфигурация. Оптические антиподы или энантиоморфные формы. Тождественность и различие в свойствах. Рацемическая смесь. D- и L-ряды. Способы разделения рацемических смесей - химический и биологический. Асимметрический синтез. Вальденовское обращение. Представители соединений с двумя асимметрическими атомами углерода: хлоряблочные кислоты, винные кислоты. Диастереомеры: (+), (-) и мезоформы.

Оксокислоты (альдо- и кетокислоты). Общие методы синтеза (окислидидикарбонильных- соединений). Реакции, характеризующие кетонную (типичные для кетона) и енольную (типичные для двойной связи и гидроксильной группы) формы. Строение сопряжённого аниона ацетоуксусного эфира, понятие о проблеме двойственного реагирования (O- и C-алкилирование, общие представления о концепции ЖМКО). Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.  $\beta$ -кетокислот, её значение в жизнедеятельности организма. Ацетоуксусная кислота и её эфир, получение сложноэфирной конденсацией этилацетата и дикетена. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира и  $\alpha$ -кето(альдо)кислот. Пировиноградная кислота как простейший представитель  $\beta$ - и  $\alpha$ -кислот, гидролитические, конденсация Кляйзена и др.). Зависимость свойств оксокислот и их эфиров от строения. Кольчато-цепная таутомерия

Углеводы: их роль в природе, классификация (по отношению к гидролизу - моно-, ди- и полисахариды), по функциональной группе (альдозы и кетозы). Номенклатура.

Моносахариды. Классификация (по количеству атомов углерода, по функциональной группе. Альдо- и кетогексозы (глюкоза, манноза, фруктоза, галактоза). Принципы доказательства строения. Stereoизомерия. Принадлежность к D- и L-ряду. Явление эпимеризации. Кольчато-цепная таутомерия, аномеры.

Явление мутаротации. Пиранозы, фуранозы, установление их строения: конформации пиранов, формулы Фишера и Хеуорса. Гликозидный и полуацетальный гидроксилы, их специфические свойства.

Химические свойства моносахаридов: переход к альдоновым и сахарным кислотам, к многоатомным спиртам. Взаимодействие с фенилгидразом с образованием озаонов. Реакции гидроксильных групп, особенности реакционной способности гликозидного гидроксила. Расщепление С-С связей с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов. Монозы как хиральные синтоны при получении различных биологически активных соединений (антибиотики, алкалоиды, лейкотриены, хризантемовые кислоты и т.д.). Аскорбиновая кислота и её синтез на основе глюкозы. Спиртовое и молочнокислое брожение.

Дисахариды, их основные типы. Восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза, лактоза) и невосстанавливающие (сахароза) дисахариды. Строение, отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление. Инверсия сахарозы. Инвертный сахар.

Полисахариды. Крахмал (амилоза и амилопектин). Гликоген. Клетчатка (целлюлоза). Нахождение в природе. Строение. Значение для жизнедеятельности человека и животных. Практическое использование в виде пищевого сырья, искусственных (ацетатных, вискозных) волокон, пластмасс, взрывчатых веществ (нитроцеллюлоза и пироксилин).

#### **1.1.4. Органические соединения, содержащие азот.**

Валентные состояния азота.

Нитросоединения. Электронное строение нитрогруппы. Методы синтеза (по Мейеру, по Коновалову, окислением аминов): газофазное нитрование алканов азотной кислотой (промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (промышленный способ получения нитроалканов), жидкофазное нитрование азотной кислотой (реакция М.И.Коновалова). Физические и химические свойства. Повышенная СН-кислотность нитроалканов, таутомерия (нитро- и аци-формы). Действие щелочей. Взаимодействие с азотистой кислотой первичных, вторичных и третичных нитроалканов. Взаимодействие с карбонильными соединениями. Участие нитроалканов в аналитических и препаративных реакциях: образование нитроловых кислот, конденсация с альдегидами и кетонами,

димеризация нитрометана. Превращения в кислой среде. Восстановление нитроалканов.

Амины: их электронное строение. Изомерия. Номенклатура. Общие методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов. Восстановление нитроалканов и нитрилов, аминирование галогеналканов (реакция Гофмана), аминирование спиртов, перегруппировки производных карбоновых кислот (перегруппировка Гофмана).

Строение аминов; амины как основания, нуклеофильные реагенты, NH-кислоты. Основность - кислотность, нуклеофильность, электрофильность. Сопряжённые кислоты и основания.

-связь. Особенности взаимодействия первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой, значение этой реакции. Алкилирование, ацилирование аминов. Реакция Манниха. Применение аминов. Четвертичные аммонийные основания, их соли, использование в качестве катализаторов межфазного катализа. Реакции аминов с водой, протонными и апротонными кислотами. Образование аммониевых соединений, координационная

-Диаминоалканы, полиамидные волокна из них.  $\omega, \alpha$

Аминокислоты-аминокислот: общие и частные. Промышленные методы синтеза представителей незаменимых (метионина, триптофана, лизина и др.) и глутаминовой аминокислот.  $\alpha$ -Аминокислоты. Биологическая роль. Строение. Классификация по химической номенклатуре, на заменимые и незаменимые. Оптическая активность. Методы синтеза  $\alpha$ -ряда.  $\gamma$ - и  $\beta$ -,  $\alpha$ . Классификация. Аминокислоты

-аминокислот. Амфотерность, биполярный ион. Селективные реакции аминокислот с каждой из функциональных групп. Образование медных комплексов, синтез лактамов, ди-, олиго- и полипептидов. Общие представления о строении белков.  $\alpha$ Физические и химические свойства

-нитроакриловой кислоты.  $\beta$ -Аланин, биологическая роль, получение из эфира  $\beta$ -Аминокислоты.  $\beta$



-аминокислот (по отношению к нагреванию). $\gamma$ - и  $\beta$ -,  $\alpha$ -нитромасляной кислоты.

Области практического применения. Сравнительные свойства  $\gamma$ -пирролидона (бутиролактама), восстановление метилового эфира  $\alpha$ -Аминокислоты. Получение: гидролиз  $\gamma$

Синтетические полиамидные волокна. Синтез. Капрон. Найлон. Народнохозяйственное значение синтетических высокомолекулярных соединений.

Алифатические diaзосоединения: особенности их электронного строения. Методы синтеза. Физические и химические свойства. Диазометан. Метилированием диазометаном соединений с активными атомами водорода.

Соединения циана. Нитрилы. Ацетонитрил. Получение. Свойства. Тетрацианэтилен. Изонитрилы. Кислородные соединения циана.

Производные угольной кислоты. Фосген. Мочевина (получение, свойства, применение).

## **II. Карбоциклические соединения**

### **2.1. Алициклы**

Циклоалканы. Общие сведения об алициклах: классификация (моно-, би-, полициклические и спиранные соединения). Номенклатура. Особенности электронного строения, конформационные особенности, типы напряжения, виды стереоизомерии в циклах.

Общие методы синтеза: дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных углеводородов, циклизация алифатических дикарбоновых кислот, взаимодействие дигалогенопроизводных углеводородов с натриймалоновым и ацетоуксуным эфирами. Реакционная способность циклоалканов в зависимости от размера цикла. Реакции присоединения, типичные для малых циклов: каталитический гидрогенолиз, галогенирование, гидрогалогенирование. Реакции замещения, типичные для циклопентанов и циклогексанов. Окисление циклов. Реакции расширения и сужения циклов. Изомеризация циклоалканов. Изменение соотношения реакций присоединения - замещения в ряду: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.

Производные малых циклов, представляющие практический и теоретический интерес (антибиотик оксиметилциклопропенон, циклопропенилиден и др.).

Циклопентаны и циклогексаны. Конформационный анализ производных циклогексана. Влияние стереохимических факторов на реакционную способность и пути превращения циклогексанов (цис- и транс-2-хлорциклогексаноны и другие соединения).

Замещённые циклопентаны и циклогексаны в молекулах моно- и полициклических терпеноидных и стероидных соединений.

Средние циклы. Конформационные особенности средних карбоциклов.

Би- и полициклы. Типы бициклических структур (циклы изолированные, конденсированные, мостиковые, спиранные). Адамантан, кубан, тетраэдран.

Терпеноиды. Классификация, правило Ружички. Монотерпеноиды. Ациклические монотерпеноиды. Представители (гераниол, цитраль). Биологические методы борьбы с насекомыми - вредителями сельского хозяйства (биологические стерилизаторы, аттрактанты).

-пиненов. Каротиноиды. Витамин А. Стероиды. Витамин Д. Биологическое значение. α-Моно- и бициклические терпеноиды. Ментан. Лимонен. Пинен.

## **2.2. Ароматические соединения**

2.2.1. Арены, их типы: моно-, полиядерные и полиарилированные соединения. Представители: бензол, толуол, о-, м- и п-ксилолы, мезитилен, дифенил, трифенилметан. нафталин, антрацен, флюорен и др. Источники: каменный уголь, нефть. Синтез аренов из алканов, ацетиленов. Синтез гомологов бензола из галогенпроизводных (реакция Вюрца-Фиттига); из ароматических углеводородов и галогеналканов (реакция Фриделя-Крафтса) или алкенов. Синтез изопропилбензола, стирола; их значение.

Строение бензола. Структурная формула Кекуле, её недостатки; формулы Дьюара, Тиле. Современные представления о строении бензола. Химические и физико-химические методы исследования. Квантово-химический анализ. Молекулярные орбитали. Понятие об ароматической связи. Валентные изомеры бензола (дьюаровский бензол, призмат, бензвален). Строение гомологов бензола,

аренов с конденсированными ядрами (нафталин, антрацен). Правило ароматичности Хюккеля. Энергия стабилизации бензола и других аренов. Изомерия в ряду бензола.

Реакции аренов, ведущие к неароматическим соединениям: гидрирование, хлорирование, озонлиз, окисление.

Электрофильное замещение в ряду аренов (изотопный обмен с помощью протонных кислот, нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу и другие превращения, генерирование электрофильных частиц, ответственных за протекание реакций), влияние заместителей на ориентацию и скорости реакции замещения; согласованная и несогласованная ориентация в ряду производных бензола. Направленный синтез ди- и полизамещённых бензолов.

Реакции с участием боковых цепей аренов: галогенирование, нитрование, окисление, дегидрирование с участием бензильных связей С-Н. Ди- и триарилметаны: синтез и свойства. Трифенилметил-катион, -анион, -радикал.

**2.2.2. Галогеноарены.** Методы введения фтора, хлора, брома, йода в молекулы аренов. Физические свойства. Электронное строение хлор- и бромбензолов: распределение электронной плотности с участием -I и +C-эффектов. Двойственная природа галогена. Галогенарены в реакциях электрофильного замещения: их активность и ориентирующее влияние галогенов.

Нуклеофильное замещение галогенаренов: взаимодействие со щелочами и амидами, участие производных дегидробензола (аринов) в таких реакциях, условия этих реакций. Галогенарены в реакциях металлоорганических соединений, образование производных содержащих поливалентный йод.

Хлорирование толуола в боковую цепь. Условия и механизм реакций. Сравнительная реакционная способность галогена в боковой цепи и в ароматическом кольце.

Области практического применения ароматических галогенопроизводных. Гексахлоран, ДДТ.

**2.2.3. Ароматические сульфокислоты.** Реакции сульфирования. Сульфорирующие реагенты. Сульфирование бензола: механизм. Обратимость и селективность

сульфирования аренов. Сульфирование толуола, нафталина (термодинамический и кинетический контроль). Строение сульфокислот: взаимодействие сульфогруппы с ароматическим кольцом. Ориентирующее влияние сульфогруппы. Арилсульфокислоты в реакциях замещения в ароматическом кольце. Замещение сульфогруппы (гидроксилирование). Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры, их синтез и превращения. Производные арилсульфокислот как сульфамидные лекарственные препараты, биоразрушающие детергенты. Синтетические моющие средства.

**2.2.4. Нитроарены.** Синтез моно- и полинитроаренов. Нитрующие агенты; механизм электрофильного нитрования аренов, генерирование катиона нитрония в условиях нитрования аренов. Побочные превращения при нитровании аренов. Нитрование бензола, алкил-, галоген-, нитробензолов, нафталина, условия процесса.

Строение нитроаренов, сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом. Ориентирующее влияние нитрогруппы. Влияние нитрогруппы на подвижность водородных атомов метильной группы в о-, п-нитротолуоле и подвижность атома хлора в о-, п-нитрохлорбензолах.

Ди-, три- и полинитробензолы; участие полинитросоединений в образовании комплексов с переносом заряда. Нуклеофильное замещение водорода, галогена в нитроаренах. Комплексы Мейзенгеймера.

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи. Фенилнитрометан. Таутомерия (нитро- и аци-формы нитросоединений).

Практическое значение ароматических нитросоединений.

**2.2.5. Ароматические амины.** Типы ароматических аминов. Реакция Зинина. Способы получения: восстановление нитросоединений (восстановители, промежуточные продукты при восстановлении в щелочной среде), аминирование галогенпроизводных. Промышленные и лабораторные синтезы ариламинов. Бензидиновая перегруппировка. Физические свойства. Строение анилина и других аминоаренов. Сопряжение аминогруппы с ароматическим ядром. Влияние электронных (электронодонорные и электроноакцепторные заместители в кольце) и стерических факторов на основность аминоаренов. Ориентирующее влияние аминогруппы.

Химические свойства аминоаренов. Реакции с участием аминогруппы. Образование солей, алкилирование, арилирование, ацилирование, конденсации с альдегидами и кетонами (образование азометинов), хлороформом (синтез изонитрилов); синтеза с участием азометинов. Механизм реакции ацелирования; влияние основности аминов и активности ацилирующего агента на скорость реакции. Значение этой реакции. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой.

Реакции электрофильного замещения за счет ароматического кольца. Галогенирование анилина. Сульфирование анилина (влияние концентрации серной кислоты и соотношения реагирующих веществ на результат сульфирования) и нафтиламинов. Нитрование. Нитрозирование.

**2.2.6. Ароматические диазо- и азосоединения.** Реакция диазотирования, условия её проведения в зависимости от основности ароматических аминов, диазотирующие агенты, механизм. Строение диазосоединений. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония.

Реакции замещения диазогруппы, протекающие с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано- и нитро группы. Арилдиазониевые соли как предшественники металлоорганических соединений.

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление (препаративный метод получения фенилгидразина), азосочетание. Триазены, превращения в соли диазония. Механизм реакции азосочетания; условия реакций, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от рН среды. Индикаторы (метилоранжевый), кислотно-основные свойства. Синтез азокрасителей на волокне (холодное крашение); методы крашения. Восстановление азосоединений. Практическое значение азокрасителей.

### **2.2.7. Ароматические оксисоединения.**

Фенолы. Лабораторные и промышленные методы синтеза фенолов: замещение сульфогруппы и галогена гидроксилом, каталитическое окисление изопропилбензола (кумольный метод). Физические свойства фенолов. Строение: сопряжение гидроксильной группы с ароматическим ядром. Ориентирующее влияние гидроксильной

группы. Химические свойства. Реакции за счёт гидроксильной группы. Кислотность фенолов, зависимость её от природы заместителей в ароматическом кольце. Сравнение свойств спиртов и фенолов. Взаимодействие с металлами, щелочами, хлоридом железа (III) (качественная реакция), реакции алкилирования и ацилирования.

Высокая активность фенолов и нафтолов в реакциях электрофильного замещения. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование фенола. Карбоксилирование (реакция Кольбе), механизм. Взаимодействие с хлороформом в щелочной среде (реакция Реймера-Тимана). Практическое использование фенолов и нафтолов. Фенолформальдегидные смолы. Окислительные превращения фенолов. Стабильные радикалы из фенолов. Производные фенола как антиоксиданты.

Двух- и трёхатомные фенолы: пирокатехины, резорцин, гидрохинон, флороглюцин; их применение в синтезе красителей, в качестве ингибиторов и фотопроявителей.

**2.2.8. Хиноны:** п-непредельных кетонов. Хингидрон (молекулярное соединение хинона и гидрохинона), строение. Хлоранил, его окислительные свойства. Производные хинонимина. Нафтохиноны. Витамины группы К. Антрахинон: синтез, строение, свойства, 1- и 2-сульфо-кислоты антрахинона, 1- и 2-оксиантрахиноны. Превращение антрахинона в ализарин. Протравное крашение ализарином.  $\beta$ - и  $\alpha$ - и о-бензохиноны: получение, строение, химические свойства (реакции с хлористым водородом, анилином, уксусным ангидридом, диенами). Сравнение свойств хинонов и

**2.2.9. Ароматические альдегиды и кетоны.** Способы получения: окисление гомологов бензола, гидролиз арилдихлорметанов, восстановление хлорангидридов кислот, формилирование и цианирование замещённых бензола. Физические свойства.

Строение (сопряжение карбонильной группы с ароматическим кольцом, ориентирующее влияние карбонильной группы). Реакции электрофильного замещения за счёт кольца: нитрование. Реакции, характерные для альдегидной группы: с бисульфитом натрия, синильной кислотой, аминами, фенилгидразином, гидроксиламином, СН-кислотами, реакции Канниццаро, Перкина, бензоиновая конденсация (Зинин).

Синтез соединений трифенилметана. Трифенилметановые красители: малахитовый зелёный, кристаллический фиолетовый. Связь между строением и цветностью (изменение окраски в кислой среде).

Коричный альдегид, его получение и свойства (реакции 1,2- и 1,4-присоединения, участие в диеновом синтезе).

Способы получения жирноароматических и ароматических кетонов: ацилирование ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса): механизм реакции. Синтез кетонов на основе фосгена. Бензофенон: синтез, реакции со щелочными металлами (металлкетилы).

Реакции за счёт карбонильной группы кетонов. Синтез оксимов. Геометрическая изомерия. Перегруппировка оксимов в амиды кислот (перегруппировка Бекмана).

**2.2.10. Ароматические карбоновые кислоты.** Одноосновные ароматические кислоты. Общие методы синтеза (окисление толуола и его замещённых, гидролиз арилтрихлорметанов и нитрилов). Физические свойства. Строение. Сопряжение карбоксильной группы с ароматическим ядром: влияние заместителей в ароматическом кольце на константу кислотности. Ориентирующее влияние карбоксильной группы на ароматическое кольцо. Реакции за счёт бензольного кольца (нитрование). Реакции за счёт карбоксильной группы: образование солей, амидов, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров.

Бензойная кислота, её производные: хлористый бензоил, перекись бензоила, продукты замещения в ядре. Надбензойная кислота - окислительный агент. Перекиси ацилов как инициаторы радикальных реакций и реакций полимеризации.

Коричная кислота, её получение, свойства. о-, м- и п-Аминобензойные кислоты. Антракиливая кислота. Оксикарбоновые кислоты. Салициловая кислота: синтез (реакция Коульбе), получение производных по гидроксилу и карбоксилу. Лекарственные препараты на основе салициловой кислоты. Аспирин, салол, ПАБК. Галловая кислота. Дубильные вещества. Оксинафтольные кислоты (значение для синтеза азокрасителей).

Двухосновные ароматические кислоты. Фталевый ангидрид (его синтез из нафталина и о-ксилола), фталимид, его применение в реакции Габриэля. Фенолфталин. Флуоресцеин. Глифталевые смолы. Полиэфирные волокна - лавсан (терилен).

Жирноароматические карбоновые кислоты. Нафтилуксусная кислота как стимулятор роста растений.

### **III. Гетероциклические соединения.**

**3.1. Природа ароматичности ненасыщенных гетероциклов, их классификация.**

**3.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом** - пиррол, фуран, тиофен. Взаимные переходы (реакция Ю.Ю.Юрьева). Зависимость свойств от природы гетероатомов (кислотно-основные свойства, участие в реакциях присоединения и электрофильного замещения). Реакции гидрирования и окисления. Фуран и ацетилпиррол в диеновом синтезе. Ориентация реакций электрофильного замещения в пятичленных гетероциклах.

Пиррол. Способы получения (каталитическое аминирование фурана, из аммониевых солей слизиной кислоты). Особенности строения и химических свойств (восстановление, галогенирование, сульфирование, нитрование (условия реакции)). Свойства пирролкалия и пирролмагнийгалогенидов. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Реакции карбоксилирования. Распространение в природе соединений, содержащих пиррольное кольцо. Порфирины. Гемин, гемоглобин, хлорофилл, их биологическое значение. Фотосинтез: принципиальная сущность, значение для жизни нашей планеты.

Фуран и его производные. Методы синтеза (из фурфурола и слизиной кислоты). Строение и химические свойства: гидрирование, галогенирование, сульфирование, нитрование (электрофильное присоединение, механизм), диеновый синтез. Фурфурол, синтез, свойства, применение.

Тиофен и его производные. Методы синтеза: из ацетилена и серы, из бутана и серы. Строение и химические свойства. Гидрирование. Реакции электрофильного замещения (галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование).



Ароматичность тиофена. Изменение ароматических свойств в ряду тиофен, пиррол, фуран.

Пятичленные гетероциклы с конденсированными бензольными кольцами.

Индол. Методы синтез: термическая конденсация анилина и ацетилена (Чичибабин), каталитическая циклизация фенилгидразонов, алифатических альдегидов или кетонов (Фишер). Строение. Химические свойства: восстановление, протонная подвижность водорода NH-группы, реакции электрофильного замещения в ядро индола (сравнение с поведением пиррола). Индолилмагний бромид, индолилнатрий, их реакции. Биологическое значение производных индола: триптофана, серотонина, индолилуксусной и индолилпропионовой кислот.

Кислородные соединения индола (оксиндол, индоксил, изатин). Методы синтеза, строение, химические свойства. Кето-енольная таутомерия. Индиго, его синтез на основе анилин на или антраниловой кислоты. Строение. Индиговые красители. кубовое крашение.

**3.3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами: пиразол, имидазол, изоксазол, тиазол. Понятие о триазолах и тетразолах.**

Пиразол-ацетиленовыми карбонильными соединениями. Химические свойства: кислотно-основные свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Сравнительная оценка реакционной способности пиразола и пиррола. Фармакологически активные соединения: антипирин, пирамидон, анальгин. $\alpha$ -дикетонами, взаимодействие гидразина с  $\beta$ . Получение: конденсация ацетилена с диазометаном (реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения), конденсация гидразина с

Имидазол и его производные-дикарбонильных соединений с аммиаком и альдегидами, конденсация глиоксаля с аммиаком в присутствии формальдегида. $\alpha$ . Методы синтеза: взаимодействие

Строение и реакционная способность: кислотно-основные свойства, реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование). Гистидин, биологическая роль. Бензимидазол, фармакологическая активность, дибазол.

Изоксазол и его производные. Получение конденсацией гидроксиламина (или его производных) с пропаргиловым альдегидом. Изоксазолидины, синтез. Оксазол. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Тиазол и его производные-галогенозамещённых альдегидов и кетонов с амидами тиокислот. Витамин В<sub>α</sub>. Синтез на основе реакции 1. Антибиотики (тетрациклин, стрептомицин, левомецитин, пенициллин).

Понятие о пятичленных гетероциклах с несколькими гетероатомами - триазолах и тетразолах.

### **3.4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.**

Пиридин и его производные-окси- и аминопиридинов. СН-кислотность пиколинов и пиридиниевых солей. Фармакологическая активность производных пиридина. Сульфидин. Никотиновая кислота. Витамин РР. γ- и α, их нахождение в природе, синтез из каменноугольной смолы. Строение пиридина. Химические свойства. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом, серным ангидридом. Окислительные и восстановительные реакции производных пиридина. Электрофильное замещение в ядро пиридина (нитрование, сульфирование, галогенирование). N-Окись пиридина, её использование в синтезе. Реакции нуклеофильного замещения (взаимодействие с амидом натрия, гидроксидом калия, фениллитием). Таутомерия

Хинолин-Метилхинолин в реакциях конденсации с карбонильными соединениями. α. Синтез Скраупа. Поведение в реакциях окисления, восстановления, сульфирования, нитрования. 8-Оксихинолин, синтез и использование в аналитической химии. Хинолин в реакциях нуклеофильного замещения (аминирование амидом натрия).

Акридин и его производные (риванол, акрихин). Области практического использования.

Алкалоиды. Распространение в природе. Работы Орехова. Алкалоиды группы пиридина и пиперидина: кокаин, никотин, анабазин, хинин (Вудвард, Деринг), плазмохинин. Фармакологическая активность.

Пиран и его производные-Пиран. Кумарин, дикумарин. α.

**3.5. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.** Важнейшие представители: пиримидин, пиазин, оксазин, тиазин. Диазины и их производные.

Пиримидины, их роль в природе. Урацил, тимин, цитозин (строение, двойственное реагирование); их роль как компонентов нуклеиновых кислот. Противоопухолевые препараты ряда пиримидина (фторпроизводные урацила и тимина).

Барбитуровая кислота, получение, химические свойства (двойственное реагирование). Барбитураты (веронал, люминал), их фармакологическая активность.

Пурин и его производные. Мочевая кислота, получение, строение, свойства. Аденин, гуанин, ксантин, гипоксантин. Физиологическая активность.

Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК). Физиологическая роль. Компоненты нуклеиновых кислот: нуклеозиды и нуклеотиды; их роль в первичной структуре нуклеиновых кислот. Принцип построения ДНК и РНК. Вторичная структура нуклеиновых кислот, представление о механизме передачи генетической информации.

#### **Рекомендуемая литература:**

- 1) Шабаров Ю.С., Органическая химия - Москва: Химия, 2002.
- 2) Сид Дж., Этвуд Дж. Супрамолекулярная химия. Т.1,2. М, Академкнига, 2007.
- 3) Ногради М., Стереоселективный синтез - Москва: изд. Мир, 1989.