

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Директор института

Е.А. Анциферов

«16» января 2026 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

В.В. Смирнов

«19» января 2026 г.

ПРОГРАММА
вступительного испытания

**для поступающих на обучение по образовательным программам высшего
образования – программам подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре ИРНИТУ**

Научная специальность:
1.4.3. Органическая химия

Иркутск – 2026_

Тема № 1 Углеводороды

Раздел 1. Насыщенные углеводороды

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Основные способы получения: гидрирование непредельных углеводородов, синтеза из галогеналканов (восстановление, взаимодействие с металлами и металл-органическими соединениями), восстановление кислородсодержащих соединений, превращения солей карбоновых кислот. Промышленный синтез алканов. Алкилирование алкенов алканами. Пространственное строение алканов: вращательная изомерия, конформации и их относительная энергия. Химические свойства алканов как основа методов переработки углеводородного сырья. Гомолитический разрыв связей: свободные алкильные радикалы, их электронное строение и относительная стабильность, влияние на относительную легкость разрыва связей в алканах; цепные свободнорадикальные реакции алканов (галогенирование, окисление, нитрование, сульфохлорирование и сульфоокисление, термические превращения). Гетеролитический разрыв связей: проявление алканами основности при взаимодействии с суперкислотами, карбокатионы, их электронное строение, представление о p, σ -сопряжении, основные типы превращения карбокатионов, суперкислотная химия алканов. Каталитические процессы переработки и основные пути использования насыщенных углеводородов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура. Образование циклов в ходе термических и каталитических превращений алканов, диеновый синтез, гидрирование циклоалкенов и аренов, взаимодействие алкенов с диазометаном. Представления о методах построения насыщенных циклов с использованием бифункциональных производных алканов (дигалогеналканы, дикарбоновые кислоты). Относительная устойчивость циклов и ее проявления в превращениях циклоалканов, специфика химических свойств циклопропана. Стереохимический анализ причин различной устойчивости циклов. Конформации циклогексана и его производных. Геометрическая изомерия. Представления о полициклических насыщенных углеводородах и полиэдрах, адамантан, алмаз.

Раздел 2. Ненасыщенные углеводороды

Алкены. Гомологические ряды, изомерия, номенклатура. Способы образования двойной связи: фрагментация и дегидрирование алканов в их термических и каталитических превращениях, частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований, ксантогенатов, ацетатов, превращение карбонильной группы в двойную углерод-углеродную связь. Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения: общие представления о механизме, ориентация (правило Марковникова и его механистическая трактовка), присоединение протонодонорных соединений, галогенов, карбонильных соединений. Реакции радикального присоединения: общее представление о механизме, присоединение бромистого водорода в присутствии перекисей, галогенов, полигалогенметанов, соединений с лабильными связями. Окислительные превращения алкенов: эпоксицирование, гидроксигирование, окислительное расщепление по двойной связи, присоединение озона и различные варианты расщепления озонидов. Координация алкенов с переходными металлами, качественные представления в терминах МО, роль в каталитических превращениях алкенов (гидрирование, изомеризация, оксосинтез, окисление, метатезис). Полимеризация алкенов, ее разновидности как проявление различных типов превращений алкенов, теломеризация. Алкены и их производные как сырье в производстве полимерных материалов. Реакции алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: особые свойства аллильной C-H связи, аллильное галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз.

Диены. Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения, основанные на реакциях дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Электронное строение сопряженных диенов: качественное описание электронного строения 1,3-

бутадиена на основе представлений о π, π -сопряжении и делокализованных π -МО, основы методологии качественного описания электронного строения сопряженных систем в терминах резонанса предельных структур и критерии оценки их относительного вклада. Химические свойства сопряженных диенов: гидрирование и его энергетика, восстановление щелочными металлами в присутствии источников протонов; присоединение галогеноводородов и галогенов, ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля; реакции циклоприсоединения, представления о разрешенных и запрещенных по симметрии МО реакциях, диеновый синтез; циклоолигомеризация, разновидности линейной полимеризации и сополимеризации диенов, их техническое значение, природный и синтетический каучук.

Кумулены: получение, электронное и пространственное строение, их МО-трактовка на основе представлений об sp -гибридизации АО углерода, химические свойства.

Алкины. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена. Химические свойства алкинов: общие представления о реакционной способности в сравнении с алкенами, роль координационного катализа, гидрирование и восстановление металлами в жидком аммиаке, гидратация (реакция Кучерова), реакция Принса, присоединение протонодонорных соединений, превращение ацетилена в винилацетилен, оксосинтез, синтетическое и техническое значение этих реакций; нуклеофильное присоединение к тройной связи и значение реакций этого типа для синтеза винильных производных; циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы; окислительные превращения алкинов; кислотные свойства алкинов-1, ацетилениды и их использование для синтеза высших алкинов и других соединений, содержащих тройную связь; аллильная C-H кислотность и обусловленные ею взаимопревращения алкинов, диенов и алленов.

Раздел 3. Ароматические углеводороды

Источники ароматических углеводородов. Бензол. Представления о синтетических методах формирования бензольного кольца. Представления о небензоидных ароматических соединениях. Химические свойства бензола. Реакции электрофильного замещения: общие представления о механизме и его экспериментальном обосновании, изотопный обмен, нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, окси- и аралкилирование, хлорметилирование, ацилирование; влияние заместителей на скорость и ориентацию, обратимость и различные типы контроля состава продуктов. Значение реакций электрофильного замещения для функционализации и промышленной переработки ароматических углеводородов. Реакции радикального замещения и присоединения.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования, хлорметилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Общая картина реакционной способности как сочетания химических свойств аренов и алканов. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов с образованием стабильных арениевых ионов. Изомеризация, дезалкилирование и диспропорционирование алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования и их техническое значение для получения производных бензола с ненасыщенными углеводородными заместителями

Стирол: сопряжение и взаимное влияние бензольного кольца и двойной связи, реакции присоединения к двойной связи, механизм и факторы, определяющие ориентацию, полимеризация и сополимеризация стирола. Полистирол его техническое значение и химическая модификация. Фенилацетилен.

Многоядерные ароматические углеводороды. Соединения с разделенными бензольными кольцами: дифенил- и полифенилметаны, влияние накопления фенильных радикалов на свойства метановой C-H связи, полифенилметильные радикалы, катионы и анионы, представления о влиянии заместителей на их относительную стабильность; дифенилэтаны, стильбены, толан, их взаимопревращения.

Ди- и полиарилы. Дифенил, способы его получения, строение. Представления о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец, связь последней со спектральными свойствами и пространственной изомерией производных дифенила. Дифенил как ароматическая система, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей.

Ароматические углеводороды с конденсированными (аннелированными) бензольными кольцами. Основные структурные типы. Представления о синтетических подходах к аннелированию ароматических циклов. Нафталин: представление о влиянии аннелирования на ароматичность; общие представления о реакционной способности в сравнении с бензолом, каталитическое гидрирование и восстановление металлами в присутствии источников протона, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции; электрофильное замещение, ориентация в условиях кинетического и термодинамического контроля, влияние заместителей, значение этих реакций для синтеза и промышленного производства функциональных производных нафталина. Антрацен и фенантрен: представления о методах синтеза из бензола и нафталина; ароматичность, общая характеристика реакционной способности в сравнении с бензолом и нафталином, относительная реакционная способность отдельных положений; реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Полиядерные конденсированные ароматические системы, графит.

Основная литература

1. Петров А. А. Органическая химия : учеб. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. - 5-е изд., перераб. и доп. - Москва : Альянс, 2012. - 621 с.
2. Шабаров Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. - Изд. 5-е, стер.. - Санкт-Петербург : Лань, 2011. - 847 с.

Дополнительная литература

1. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 1 – М.: Мир. 1978. – 842 с.
2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 2 – М.: Мир. 1978. – 888 с.
3. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн./В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина; Под ред. Н.А.Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн.1: Основной курс. – 640 с.
4. Евстафьев С.Н. Органическая химия для технологов: учеб. пособие /С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2016. – 297 с.
5. Евстафьев С.Н. Основы номенклатуры органических соединений – Иркутск:, изд-во ИрГТУ. 2005. – 90 с.

Тема 2. Производные углеводородов

Раздел 1. Галогенпроизводные.

Моногалогеналканы. Способы образования связи С–галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, присоединение галогеноводорода к двойной связи, замещение гидроксильной группы, синтез из солей карбоновых кислот. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атома галогена и дегидрогалогенирование, представления о механизмах S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, экспериментальных подходах к их установлению и факторах, определяющих их конкуренцию, учет этих закономерностей в планировании синтеза на основе моногалогеналканов. Способы активации галогенпроизводных в реакциях, протекающих с гетеролитическим разрывом связи углерод-галоген, комплексы моногалогеналканов с кислотами Льюиса. Восстановительные превращения моногалогеналканов: каталитическое гидрирование, взаимодействие с металлами.

Полигалогенпроизводные алканов. Способы получения полигалогенметанов: галогенирование метана, селективное восстановительное дегалогенирование полигалогенметанов, галоформная реакция. Общие методы синтеза геминальных полигалогенпроизводных. Синтез вицинальных

ди- и полигалогенэтанов с использованием реакций галогенирования этана, чередования реакций присоединения галогена к этилену и дегидрогалогенирования. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств, функционализация аренов путем введения и модификации хлорметильной группы. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные радикалы, карбокатионы и карбанионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: синтез из толуола и последующий гидролиз как пример общего подхода к функционализации алкиларенов путем трансформации алкильной группы.

Винилгалогениды. Хлористый винил и хлоропрен, способы их получения, и техническое значение. Полихлорированные и полифторированные этилены и полимеры на их основе.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование углеводов, превращения солей диазония. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду: представления о механизме, катализ, влияние заместителей. Взаимодействие с металлами: получение металлорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Эффекты атомов галогенов как заместителей в реакциях электрофильного замещения, значение и пути использования этих реакций в синтезе соединений ароматического ряда. Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами, основные пути использования.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенпроизводных и углеводов, обладающих достаточно высокой C-H кислотностью. Природа связи углерод-металл и ее проявления в химических свойствах. Взаимодействие с кислотами и электрофилами: галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводов, карбонильными соединениями и окисями алкенов, производными карбоновых кислот и углекислотой. Использование в синтезе элементоорганических соединений.

Раздел 2. Кислородсодержащие соединения

Одноатомные спирты. Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Hlg, сольватомеркурирование, превращения алкилборанов, восстановление карбонильных соединений и озонидов алкенов, карбоновых кислот и сложных эфиров, синтезы с использованием металлорганических соединений (окисление, реакции с карбонильными соединениями, окисями алкенов, сложными эфирами). Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, спиртов C₇-C₂₀ и циклогексанола. Водородная связь и ее проявления в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства и их роль в химических превращениях спиртов, образование алколюлятов и их использование в синтезе, замещение гидроксильной группы при действии неорганических кислот и их галогенангидридов, дегидратация; рассмотрение механизма реакций, включающих разрыв связи C-O, на основе общих представлений о механизме реакций нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду, способы активирующей модификации гидроксильной группы, свойства и использование в синтезе эфиров минеральных кислот; нуклеофильные свойства спиртов: присоединение к алкенам и алкинам, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными; окисление спиртов. Основные пути применения.

Аллиловые спирты и арилкарбинолы: методы синтеза и особенности химических свойств, связанные с аллильным и бензильным положением гидроксильной группы. Полиарилкарбинолы. Пропаргиловый спирт.

Представления о свойствах винилового спирта и о кето-енольной таутомерии. Эфиры винилового спирта: способы получения из ацетилену и этилену, гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация и ее техническое значение.

Многоатомные спирты. 1,2-Гликоли: общие способы получения и химические свойства, пинаколиновая перегруппировка; этиленгликоль, полиэтиленгликоли и их эфиры, свойства и основные пути использования; глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена, образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Представление о гликолях с удаленным расположением гидроксильных групп, 1,3-гликоли и -полигликоли, пентаэритрит, 1,4-бутандиол и их техническое значение.

Диалкиловые эфиры. Способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями (реакция Вильямсона), межмолекулярной дегидратации спиртов. Химические свойства: взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Алкиловые эфиры этиленгликоля. Основные представители циклических простых эфиров: окиси алкенов (получение, изомеризация, взаимодействие с галогеноводородами, водой при кислотном и щелочном катализе, спиртами и алкоголями, аммиаком и аминами, гидридами металлов и металлоорганическими соединениями), тетрагидрофуран, диоксан.

Оксиарены. Фенол и его гомологи, нафтолы. Способы получения оксиаренов, основанные на введении оксигруппы путем щелочного плавления сульфокислот, гидролиза галогенпроизводных, замены аминогруппы на гидроксильную группу через соли диазония, окисления изопропильной группы до гидроперекиси и ее фрагментации. Химические свойства. Кислотность оксиаренов, влияние на нее ароматического остова и заместителей в нем, образование фенолятов, таутомерия оксиаренов и связь положения таутомерного равновесия с ароматичностью остова. Нуклеофильность оксиаренов, ее двойственная природа и влияние на нее трансформации фенолов в феноляты, конкуренция n - и π -нуклеофильности в свойствах оксиаренов. n -Нуклеофильность оксиаренов: образование простых и сложных эфиров, значение этих модификаций в химии оксиаренов. Перегруппировки эфиров оксиаренов как проявление конкуренции различных типов нуклеофильности оксиаренов. π -Нуклеофильность оксиаренов и реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование и конденсации с карбонильными соединениями (фенольно-формальдегидные смолы, дифенилолпропан и их техническое значение), ацилирование; влияние оксигруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях. Реакции электрофильного замещения, характерные для оксиаренов как ароматических соединений с повышенной π -нуклеофильностью: карбоксилирование, азосочетание, введение формильной группы (реакции Гаттермана и Реймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенола. Стабильные феноксильные радикалы, представления и фенольных стабилизаторах полимерных материалов.

Полиоксиарены. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства (хингидрон), образование моно- и диэфиров; специфические свойства пирокатехина, обусловленные соседством гидроксильных групп (образование циклических эфиров, комплексы с металлами). Резорцин и флороглюцин: получение, реакции с электрофилами, гидрирование, образование эфиров; проявления в химических свойствах резорцина, флороглюцина и их фенолятов двойственной нуклеофильности и повышенной склонности к таутомерным превращениям. Пирогаллол. Представления о природных соединениях - производных пирокатехина и пирогаллола.

Карбонильные соединения. Способы образования карбонильной группы: окисление насыщенных углеводородов, озонолиз и каталитическое окисление алкенов, оксосинтез, гидратация алкинов, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление β -гликолей. Методы превращения альдегидов в кетоны, синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов и нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты.

Химические свойства алифатических карбонильных соединений. Общая характеристика реакционной способности, основанная на электронном строении карбонильной группы и ее влиянии на связанную с ней алкильную группу. Общая схема взаимодействия с нуклеофилами, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами, галогеноводородами и пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия, взаимодействие с тиолами и его использование для превращения альдегидов в углеводороды, кетоны и карбоновые кислоты; взаимодействие с азотцентрированными нуклеофилами: реакции с гидроксиламином, гидразином и его производными, первичными и вторичными аминами (азометины, енамины), аммиаком (уротропин). Реакции с углеродцентрированными нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение металлорганических соединений, взаимодействие с алкилиденфосфоранами (реакция Виттига) и другими илидами, с алкенами и аренами. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: альдольно-кетоновая конденсация, ее механизм при кислотном и основном катализе, взаимодействие с C-H активными соединениями других типов (реакция Кнёвенагеля), взаимодействие енолов и енолятов как активированных производных алкенов с электрофилами (галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование и азосочетание, алкилирование, ацилирование). Окислительно-восстановительные превращения карбонильных соединений: восстановление до спиртов (каталитическое, действием комплексных гидридов металлов, спиртами), β -гликолей (металлами), углеводов (амальгамированным цинком и соляной кислотой, активным титаном); окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродной связи. Свойства неенолизирующихся альдегидов: окислительно-восстановительное диспропорционирование при взаимодействии со щелочами (реакция Канниццаро) и алкоголятами алюминия (реакция Тищенко), полимеризация.

Дикарбонильные соединения. Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитрозирования и конденсации. α -Дикарбонильные соединения: глиоксаль, метилглиоксаль, образование устойчивых гидратов, катализируемое основаниями превращение в оксикислоты; диметилглиоксим и комплексы металлов на его основе; бензил, циклогексан-1,2-дион, бензиловая перегруппировка. β -Дикарбонильные соединения: формулацетон, циклическая кетоновая конденсация; β -дикетоны, особенности кето-енольной таутомерии, алкилирование и катализируемое основаниями расщепление, конденсации с карбонильными соединениями, образование комплексов с катионами металлов. γ -Дикарбонильные соединения: использование в синтезе гетероциклических соединений.

Непредельные и ароматические карбонильные соединения. Общие методы синтеза: окисление алкенов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кетоновая конденсация карбонильных соединений, синтез акролеина дегидратацией глицерина. Общая характеристика реакционной способности в сравнении с насыщенными карбонильными соединениями, факторы, определяющие соотношение продуктов присоединения нуклеофилов к карбонильной группе и углерод-углеродной двойной связи. Каталитическое гидрирование, восстановление источниками гидрид-иона и способы селективного проведения этих реакций, восстановление металлами. Селективное окисление по альдегидной группе. Реакции присоединения воды и спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, металлорганических соединений, производных гидроксиламина и гидразина. Конденсация с C-H-активными соединениями.

Кетены, методы синтеза, присоединение нуклеофильных реагентов как вариант реакции ацилирования, димеризация.

Хиноны: общие методы синтеза, влияние строения на сродство к электрону, реакции восстановления и присоединения; 9,10-антрахинон. Использование хинонов в качестве окислителей. Хингидрон, семихиноны. Бензохиноидная таутомерия.

Карбонильные соединения ароматического ряда. Методы синтеза: получение окислением алкиларенов, ацилированием ароматических углеводов, взаимодействием хлорметильных

производных с уротропином (реакция Соммле), гидролизом дихлорметильных производных. Взаимное влияние карбонильной группы и ароматического ядра, его проявление в электронном строении и реакционной способности карбонильной группы; особенности взаимодействия с нуклеофилами, реакции с аммиаком (гидробензамид) и аминами (основания Шиффа), реакция Канниццаро и бензоиновая конденсация; электрофильное замещение в ароматических карбонильных соединениях, свободнорадикальное хлорирование ароматических альдегидов.

Алифатические монокарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводородов, спиртов и карбонильных соединений, гидролиз тригалогенметильных производных, синтезы с использованием Mg- и Li-органических соединений, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов, амидов и сложных эфиров; природные источники карбоновых кислот, промышленные методы синтеза, основанные на использовании окиси углерода. Общая характеристика реакционной способности. Физические свойства карбоновых кислот, проявления склонности к ассоциации за счет образования водородных связей. Химические свойства. Кислотность, ее связь со строением анионов карбоновых кислот и зависимость от характера и положения заместителей. Образование производных карбоновых кислот: солей, галогенангидридов и ангидридов, сложных эфиров, нитрилов и амидов. Представления о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа. Восстановление и галогенирование карбоновых кислот.

Производные карбоновых кислот. Соли: представления о свойствах и их зависимости от природы металла; превращения, сопровождающиеся удалением двуокиси углерода (пиролиз, анодное окисление, действие галогенов на серебряные соли). Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и их использование в реакциях ацилирования, восстановление до альдегидов, реакции с магнийорганическими соединениями; Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), уксусный ангидрид как C-H компонента в реакции с ароматическими альдегидами (реакция Перкина). Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление металлами и комплексными гидридами металлов, электрофильность в сравнении с хлорангидридами и ангидридами, реакции с нуклеофилами (гидролиз и переэтерификация, реакции с аминами, сложноэфирная конденсация), основные пути использования. Амиды: взаимное влияние карбонильной и аминогруппы и его следствия в отношении кислотно-основных свойств в сравнении с аммиаком и аминами и электрофильности в сравнении с другими производными карбоновых кислот, реакции с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз, переамидирование), основные пути превращения в амины (различные варианты восстановления, перегруппировка Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов, гидроксамовых кислот), основные пути использования. Нитрилы: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в спирте, гидридами, хлористым оловом, взаимодействие с нуклеофилами (гидролиз, алкоголиз), реакции с магнийорганическими соединениями.

Непредельные и ароматические монокарбоновые кислоты. Способы получения α,β -непредельных карбоновых кислот из алкенов, ацетиленов, дикарбоновых, галоген- и оксикарбоновых кислот; электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и двойной связи, реакции присоединения и причины реализующейся в них ориентации. промышленные способы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных; природные источники и практическое значение олеиновой кислоты. Методы синтеза и реакционная способность β,γ -непредельных карбоновых кислот. Превращения бензойной кислоты, затрагивающие бензольное кольцо; хлористый бензоил, особенности его реакционной способности в сравнении с хлорангидридами алифатических кислот и использование в реакции бензоилирования. Получение перекиси бензоила, надбензойной кислоты, использование этих соединений в синтезе.

Насыщенные дикарбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалканов, циклических спиртов и кетонов, гидролиз моно- и динитрилов, синтезы с использованием малонового эфира, получение щавелевой кислоты из

формиата натрия. Общие химические свойства: кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп, образование производных по одной и обеим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление; диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их использование в синтезе. Малоновая кислота: декарбоксилирование и причины его повышенной легкости, конденсации с карбонильными соединениями; малоновый эфир, его свойства и использование в синтезе путем конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кнёвенагеля) и присоединения по двойной углерод-углеродной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натрмалонового эфира, превращения продуктов этих реакций в карбоновые кислоты. Янтарная и глутаровая кислоты: образование циклических и высокомолекулярных производных; сукцинимид, его взаимодействие с бромом и щелочью, использование N-бромсукцинимид в синтезе. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Производные угольной кислоты: мочевины и ее производные, сложные эфиры, хлоругольный эфир, уретаны, карбаматы, изоцианаты, изотиоцианаты, пути использования в синтезе и промышленности.

Непредельные и ароматические дикарбоновые кислоты. Малеиновая кислота и ее ангидрид, способы получения, стереоизомерия этилендикарбоновых кислот, взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявления стереоизомерии в различиях их химических свойств и пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи. Ацетилендикарбоновая кислота. Бензолдикарбоновые кислоты: получение окислением диалкилбензолов и нафталина. Фталевая кислота: образование циклических и высокомолекулярных производных; фталевый ангидрид, его использование для синтеза производных фталевой кислоты, антрахинона, триарилметановых красителей; фталид: свойства, обусловленные наличием связи N-H, и использование в синтезе аминов (реакция Габриеля), антралиновой кислоты; сложные эфиры фталевой кислоты и их практическое значение. Терфталевая кислота, диметилтерфталат и его промышленное использование.

Раздел 3. Азотсодержащие соединения

Нитросоединения. Способы получения нитросоединений: нитрование углеводородов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы, характер ее влияния на насыщенный, ненасыщенный и ароматический углеводородный остов. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах; C-H кислотность, таутомерия и связанные с ними свойства алифатических нитросоединений (галоидирование, нитрозирование, конденсация с карбонильными соединениями и синтез нитроалкенов, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными заместителями), реакции ациформы (гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты). Представления о свойствах нитроалкенов. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; частичное восстановление, нуклеофильное замещение галогена в нитрогалогенбензолах и нитрогруппы в полинитроаренах; окисление, C-H кислотность и связанные с ней реакции нитропроизводных толуола. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения, их таутомерия, реакции димеризации и конденсации; фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол и их перегруппировки.

Амины. Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях аммиака и аминов как нуклеофильных реагентов с галоген-, окси- и аминопроизводными алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления и перегруппировках азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, восстановлении

нитросоединений. Электронное и пространственное строение аминогруппы, зависимость от природы заместителей, связанных с атомом азота.

Алифатические амины. Основность и кислотность аминов, влияние природы углеводородных радикалов на эти свойства. Реакции аминов как нуклеофилов: алкилирование, ацилирование (его влияние на свойства аминов как оснований и кислот, значение и использование в химии аминов), взаимодействие с азотистой кислотой, окисление. Основные представители алифатических аминов и их техническое значение. Соли четвертичных аммониевых оснований: получение, электронное и пространственное строение, практическое использование. Четвертичные аммониевые основания: получение, общая характеристика свойств, превращения при нагревании.

Ароматические амины. Двойственная природа основности и нуклеофильности, соотношение n - и π -нуклеофильности в реакциях с электрофилами: алкилирование, сульфирование (сульфаминовая и сульфаниловая кислоты, представление о сульфамидных препаратах), ацилирование и его значение в химии ароматических аминов, нитрование, галогенирование, нитрозирование, диазотирование и азосочетание. Окисление ароматических аминов. Фенилгидроксиламин и *пара*-аминофенол. Важнейшие представители ароматических моно- и полиаминов, полиариламины, их техническое значение. Специфические свойства *орто*-фенилендиамина и *орто*-аминофенола, синтез гетероциклических соединений на их основе.

Соли диазония и азосоединения. Электронное строение солей диазония, катион диазония как электрофил. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных аренов и для удаления аминогруппы из ароматического ядра; соли диазония как реагенты арилирования ненасыщенных и ароматических соединений. Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота: азосочетание и особенности проведения этой реакции в зависимости от природы диазо- и азосоставляющей, электронное строение и применение азосоединений, восстановление солей диазония и азосоединений, использование этих реакций для получения ароматических аминов и производных гидразина.

Алифатические диазосоединения – диазолканы, диазокетоны, диазоэфтры, получение и использование в органическом синтезе. Представление об органических производных гидроксиламина, гидразина. Синтез и свойства алифатических нитрозосоединений. Нитроксильные радикалы.

Основная литература

1. Петров А. А. Органическая химия : учеб. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Троценко. - 5-е изд., перераб. и доп. - Москва : Альянс, 2012. - 621 с.
2. Шабаров Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. - Изд. 5-е, стер.. - Санкт-Петербург : Лань, 2011. - 847 с.

Дополнительная литература

1. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 1 – М.: Мир. 1978. – 842 с.
2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 2 – М.: Мир. 1978. – 888 с.
3. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн./В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина; Под ред. Н.А.Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн.1: Основной курс. – 640 с.
4. Евстафьев С.Н. Органическая химия для технологов: учеб. пособие /С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2016. – 297 с.
5. Евстафьев С.Н. Основы номенклатуры органических соединений – Иркутск:, изд-во ИрГТУ. 2005. – 90 с.

Тема 3. Соединения со смешанными функциями. Гетероциклы

Раздел 1. Соединения со смешанными функциями

Галогензамещенные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения, основанные на свойствах насыщенных и непредельных карбоновых кислот. Химические свойства: влияние числа и расположения атомов галогенов на силу карбоновых кислот, реакции нуклеофильного замещения атома галогена и их использование в синтезе.

Оксикислоты. Классификация и номенклатура. Алифатические оксикислоты: общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоосновных спиртов, оксиальдегидов и оксинитрилов; представления о природных источниках оксикислот. Химические свойства: дегидратация и зависимость ее результата от взаимного расположения карбоксильной и оксигруппы, представления о стереохимии оксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации. Ароматические оксикислоты: получение карбонизацией фенолятов и нафтолятов, взаимопревращения солей, влияние катиона металла и температуры на направление этих реакций; получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания; пути использования оксибензойных и -нафтойных кислот и их производных.

Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды; синтезы из кетонов через циангидрины, из галоген- и α - и β -кетокислот, малонового эфира, производных аминокислот. Промышленные методы синтеза аминокислот. Методы синтеза β , γ , ω -аминокислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их состояния от pH среды; образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины; взаимодействие с азотистой кислотой, превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Методы разделения и идентификации аминокислот. Основные реакции α -аминокислот, протекающие в живых организмах. Пептиды, полипептиды и белки: представления о пептидном синтезе, методах установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов. Представление о пептидном синтезе. Капролактамы и его техническое значение. Антраниловая и пара-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства, пути использования.

Альдегидо- и кетокислоты. Классификация и номенклатура. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты: получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных; химические свойства как проявление реакционной способности, характерной для двух функциональных групп. β -Альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции сложноэфирной конденсации; свойства эфиров β -кетокислот на примере ацетоуксусного эфира: C-H кислотность и таутомерия, конденсации с карбонильными соединениями и соединениями, содержащими углерод-углеродную двойную связь, активированную электроноакцепторными заместителями; образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность, алкилирование, ацилирование, окислительная конденсация и использование этих свойств в синтезе кетонов и карбоновых кислот; бромирование, нитрозирование, азосочетание; взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина.

Оксикарбонильные соединения и углеводы. Оксикарбонильные соединения и их наиболее характерные свойства. Моносахариды, классификация и номенклатура, стереоизомерия и конфигурационные ряды; кольчато-цепная таутомерия и мутаротация; реакции, используемые для установления структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озазонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представления о распространении углеводов в природе и путях их использования.

Раздел 2. Ароматические гетероциклические соединения

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол): общие методы синтеза и взаимопревращения (синтез Паалы-Кнорра, реакция Юрьева), Синтез пирролов по

Кнорру. Промышленные методы синтеза фурана, тиюфена, пиррола и их производных. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с кислотами и электрофилами; реакции гидрирования и окисления. Примеры осуществления реакций электрофильного замещения в ряду фурана, тиюфена, пиррола. Фурфурол и тиюфен-2-альдегид, пироксизеновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе; пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин; пиррольный цикл как структурный фрагмент природных соединений.

Индол и его производные: методы построения индольного остова, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (метод Фишера). Синтез индола и его производных по Маделунгу. Синтез производных индола, содержащих функциональную группу в составе бензольного кольца. Химические свойства индола, синтез важнейших производных, представления о природных соединениях индольного ряда, индиго и индигоидные красители, фталоцианины.

Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. (азолы). Методы синтеза из 1,3-дикетонов, α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Свойства азолов: ароматичность, кислотно-основные равновесия, устойчивость к действию кислот, реакции электрофильного замещения, сравнение с пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом. Анальгетики пиразолонового ряда.

Шестичленные гетероциклы. Пиридин и его гомологи. Методы синтеза пиридинового кольца (синтез Ганча, промышленные методы синтеза). Двойственная основность и нуклеофильность; проявления N-основности и N-нуклеофильности; π -основность и π -нуклеофильность: влияние гетероатома на эти свойства, реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси и их использование для синтеза функциональных производных пиридина, отношение пиридина и его гомологов к окислителям; влияние гетероатома на электрофильные свойства пиридинового ядра, нуклеофильное замещение водорода (реакция Чичибабина) и нуклеофильно подвижных групп, использование этих реакций для синтеза функциональных производных пиридина; гидрирование пиридинового ядра; C-H. Сравнение электрофильности пиридина, его N-окиси и пиридиновых солей, кислотность метильной группы в зависимости от ее положения в пиридиновом ядре и проявления в химических свойствах пиколинов, пиколиновых солей и N-окисей пиколина. Влияние положения функциональной группы в ядре пиридина на свойства окси- и аминопиридинов, таутомерия этих производных. Представления о природных соединениях и лекарственных средствах - производных пиридина.

Хинолин и изохинолин. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином (синтез Скраупа) и карбонильными соединениями. Синтез производных изохинолина (метод Бишлера-Напиральского, Пикте-Шпенглера). Сходство и различия химических свойств пиридина и хинолина и изохинолина, их солей и N-окисей. Реакции электрофильного замещения, окисления, реакции по метильной группе, связанной с гетероциклическим ядром. Цианиновые красители.

Диазины (пиримидин, пиридазин, пиразин). Представление о методах синтеза производных пиразина и пиридазина, способы построения пиримидинового гетероцикла, основанные на взаимодействии мочевины, тиомочевины, гуанидина с малоновым эфиром, эфирами β -альдегидо- и β -кетокислот. Синтез производных пиримидина на основе взаимодействия производных β -дикарбонильных соединений с формамидом. Сравнение реакционной способности производных азинов и пиридина с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Реакция Коста-Сагиттулина. Важнейшие производные пиримидина и их роль в качестве структурных фрагментов нуклеиновых кислот: урацил, цитозин, тимин; пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина, аденин и гуанин, их синтез. Представления о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

Основная литература

1. Петров А. А. Органическая химия : учеб. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко.

- 5-е изд., перераб. и доп. - Москва : Альянс, 2012. - 621 с.

2. Шабаров Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. - Изд. 5-е, стер.. - Санкт-Петербург : Лань, 2011. - 847 с.

Дополнительная литература

1. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 1 – М.: Мир. 1978. – 842 с.

2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Т. 2 – М.: Мир. 1978. – 888 с.

3. Органическая химия: Учеб. для вузов: В 2 кн./В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина; Под ред. Н.А.Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн.1: Основной курс. – 640 с.

4. Евстафьев С.Н. Органическая химия для технологов: учеб. пособие /С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2016. – 297 с.

5. Евстафьев С.Н. Основы номенклатуры органических соединений – Иркутск:, изд-во ИрГТУ. 2005. – 90 с.