

ВВЕДЕНИЕ

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

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Понятие о конфигурации и конформациях.

Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в органических молекулах. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии и механизме реакций; представление об энергетическом профиле реакции. Кинетический и термодинамический контроль.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для органических молекул, содержащих π -связи. Молекулярные σ -орбитали этилена, 1,3-бутадиена, бензола, аллил-радикала, -катиона и -аниона. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Физические методы исследования в органической химии. Инфракрасная спектроскопия: природа ИК-спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения. Спектры протонного магнитного резонанса: природа, основные характеристики (химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность); спектры ЯМР органических соединений. Масс-спектрометрия: основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

I. АЛКАНЫ

Природа C–C и C–H связей (sp^3 -гибридное состояние углерода). Понятие о конформациях и конформерах алканов.

Проекционные формулы Ньюмена. Конформации этана, пропана, бутана, и высших алканов.

Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот.

Химические свойства: галогенирование (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетический контроль цепных свободно-радикальных реакций галогенирования. Другие радикальные реакции алканов – сульфохлорирование, крекинг (получение уксусной кислоты и бутанола-2 из бутана). Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Доказательство существования свободных радикалов (Панет).

Ионные реакции алканов (дейтериевый обмен и галогенирование в суперкислой среде).

Пути использования алканов.

II. АЛКЕНЫ

Природа двойной связи. sp^2 -гибридизация. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс* и *Z*, *E*-номенклатура).

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

Электрофильное присоединение (Ad/E). Общее представление о механизме реакции, π - и σ -комплексы. Стере- и регио селективность. Современное толкование правила Марковникова; индуктивный и мезомерный эффекты, постулат Хеммонда. Галогенирование: механизм, стереохимия, стереоизомеры с двумя хиральными центрами. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярном механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2.

Окси- и алкоксимеркурирование, механизм, стереохимия.

Процессы, сопутствующие Ad/E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции, π -участие, перегруппировка Вагнера-Меервейна. Влияние природы субстрата, электрофила и растворителя на протекание реакций.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические

гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (по Прилежаеву) и до диолов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью KMnO_4 или Na_2CrO_7 в условиях межфазного катализа.

Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харацу (механизм), присоединение H_2S и RSH к алкенам и аллильное галогенирование по Циглеру. МО аллил-радикала.

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

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

Карбены – частицы с двухкоординационным атомом углерода. Методы генерирования карбена и дигалокарбенов. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Присоединение карбеноидов к двойной связи.

III. АЛКАДИЕНЫ

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

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

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

Аллены и кумулены: Особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алкенам: гидратация, присоединение хлороводорода.

IV. АЛКИНЫ

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

Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

V. СТЕРЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ АСИММЕТРИЧЕСКИМ АТОМОМ УГЛЕРОДА

Понятие об оптической активности и хиральности. Асимметрический атом углерода. Оптические антиподы (энантиомеры), рацематы. R, S - номенклатура. Проекционные формулы Фишера и правила пользования ими.

VI. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА.

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

Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Понятие о нуклеофильности. Основные характеристики S_N1 и S_N2 процессов. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Факторы, определяющие реакционную способность нуклеофильного реагента. Принцип ЖМКО.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования стабильных карбокатионов. Электрофильный катализ в S_N1 реакциях. Понятие об ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Методы получения галогеналканов из алканов, алкенов, спиртов.

VII. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами, реакции переметаллирования и металлирования. Представление о шкале C-H кислотности углеводородов.

Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

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

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α , β -ненасыщенным соединениям.

Комплексы переходных металлов как катализаторы кросс-сочетания, олигомеризации диенов, гомогенного гидрирования, метатезиса и гидроформилирования алкенов.

VIII. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров.

Свойства спиртов. Спирты как слабые О–Н-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

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

Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов – до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

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

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

Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

Оксираны. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов.

IX. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Реакции α -, β -, и γ -элиминирования. Классификация механизмов элиминирования: $E1$, $E2$ и $E1_{cb}$. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Представление о переменном переходном состоянии. Стереохимия элиминирования: син- и антиэлиминирование.

Влияние природы основания и уходящей группы на направление и стереохимию отщепления. Конкуренция процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Факторы, влияющие на эту конкуренцию.,

Использование реакций элиминирования для синтеза алкенов, диенов и алкинов.

X. АРОМАТИЧНОСТЬ. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение бензола. Формула Кекуле. Квантовохимическое описание строения бензола. Молекулярные орбитали бензола. Круг Фроста. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Их получение и свойства.

Антиароматичность на примере циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один π -электрон), энергетический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный критерии ароматичности.

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

Лабораторные методы синтеза: реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирно-ароматических альдегидов и кетонов, окислительная

ароматизация циклогексана и его производных.

Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Берчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Окисление алкилбензолов в условиях межфазного катализа.

XI. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π -, σ -комплексах.

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

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование нафталина и дифенила. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсоатаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции и использование ее в органическом синтезе.

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

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

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

XII. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Механизм присоединения-отщепления S_NAr примеры реакций и активирующее влияние электроакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

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

S_N1 - механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазонил.

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

XIII. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

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

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Сравнение свойств двойной углерод-углеродной и углерод-кислородной связей. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, меркаптанов. 1,3-дитианы и использование их в органическом синтезе. Защита карбонильной группы. Обращение полярности С=О группы на примере алкилирования и ацилирования литиевых солей дитианов. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Бензоиновая конденсация. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Перегруппировка Бекмана. Реакции альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Синтез спиртов, побочные реакции в этом синтезе.

Реакция альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг), как метод синтеза алкенов. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами серы.

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

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С–Н и О–Н-кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов в реакциях алкилирования. Влияние природы катиона, среды и алкилирующего агента на направление (С– или О–) алкилирования. Ацилирование енолят-иона. Алкилирование и ацилирование енаминов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и основной среде, механизм реакции. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Реакции Кнёвенагеля и Перкина. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Реакция Реформатского.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления, восстановление С=О-группы до СН₂-группы. Реакция Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Аутоокисление альдегидов. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции).

α, β-непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсация, окисление алиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов и аминов, цианистого водорода, галогеноводорода. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

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

XIV. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

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

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

Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, влияние заместителей на кислотность, представление о корреляционных уравнениях.

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

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

Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизмы кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложно-эфирная и ацилоиновая конденсация.

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

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлоридов, оксалилхлорида, фосгена.

Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов – по Розенмунду и комплексными гидридами металлов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевого ангидрида; синтезы с применением карбодиимида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами (синтез формилацетата).

Кетены как внутренние ангидриды: их строение, способы получения и свойства.

Промышленный способ получения уксусного ангидрида (из кетена).

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

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

Соли. Пиролитическая кетонизация, электролиз (Кольбе), бромодикарбоксилирование по

Хунодиккеру.

Декарбоксилирование карбоновых кислот. Галогенирование. (Гелль, Фольгард, Зелинский).

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбеизолов и конденсированных ароматических соединений.

Главные представители: щавелевая кислота, особенности ее химического поведения, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсация с альдегидами (Кневенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид и имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее практическое применение (наилон). Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов.

Синтез алкенов анодным окислением 1,2-дикарбоновых кислот с тетраацетатом свинца.

Фталевая и терефталевая кислоты, промышленные методы получения. Фталевый ангидрид. Фталимид и его использование в синтезе.

α,β -непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β -оксикислот, реакция Кневенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина (синтез коричных кислот).

Реакции присоединения по двойной C=C связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (KMnO₄). Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир в диеновом синтезе.

XV. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ.

Нитроалканы. Методы синтеза: из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрат-аниона), нитрованием алканов.

Строение нитрогруппы (семиполярная связь, мезомерия). Кислотность и таутомерия нитроалканов. Взаимодействие солей нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсации с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

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

XVI. АМИНЫ

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

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

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

XVII. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические диазосоединения. Реакция диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием, катиона арендиазония. Амбидентный характер диазотат-иона.

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

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

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном ядре, активированном диазогруппой.

Диазометаны. Строение. Получение из N-нитрозометилмочевины. Реакции диазометана с OH-кислотами, альдегидами, кетонами, хлорангидридами кислот. Реакция Арндта-Эйстера, перегруппировка диазокетонов (Вольф).

XVIII. ФЕНОЛЫ

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

Свойства: фенолы как OH-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. C- и O-алкилирование фенолятов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолятов и нафтолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, алкилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Аномальные продукты в реакции Реймера-Тимана. Формилирование фенолов по Вильсмейеру. Конденсация фенолов с карбонильными соединениями (фенолформальдегидные смолы), фенолфталеин, флуоресцеин. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Кляйзен). Понятие о сигматропных перегруппировках. Орбитальный контроль простейших сигматропных перегруппировок. Окисление фенолов и пространственно затрудненных фенолов. Ароксильные радикалы и их превращения.

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

XIX. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ЦИКЛОАЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

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

кресла циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Свободные конформационные энергии заместителей в кольце циклогексана.

Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность. Реакции замещения и отщепления. Зависимость скорости нуклеофильного присоединения по карбонильной группе циклоалканонов от размера цикла. Принцип Кертвина-Гаммета.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация бутадиена-1,3). Трансаннулярные реакции в средних циклах. Бициклические и полициклические соединения, спирааны. Понятие о каркасных углеводородах на примере адамантана, кубана, тетраэдрана. Понятие о катенанах и ротаксанах.

XX. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формулирование, галогенирование, амино-метилирование по Манниху. Оксопроизводные индола, лактим-лактаманная таутомерия.

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

Пиридин и хинолин как основания. Реакция их с алкилгалогенидами. Комплексы пиридина с SO_3 и бромом. Отношение пиридина и хинолина к окислению и восстановлению. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окись пиридина и ее использование в реакциях электрофильного замещения. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин), гидроксидом калия и фениллитием. Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и хинолинов. Протонная подвижность водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и хинолинов. 2-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

XXI. ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И КОНЦЕПЦИЯ СОХРАНЕНИЯ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

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

XXII.