

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе

В. С. Куров



ПРОГРАММА

**вступительного испытания
по специальной дисциплине**

**для поступающих на обучение по программам подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре**

**научная специальность
1.4.3. Органическая химия**

Санкт-Петербург

2022

1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1.1. Предмет органической химии и классификация органических соединений

Предмет органической химии.

Основные сырьевые источники получения органических соединений. Важнейшие отрасли экономики, связанные с получением, переработкой и потреблением органических веществ.

Брутто-формулы. Структурные и скелетные формулы органических веществ, необходимость их использования для представления структурных изомеров. Пространственные модели органических молекул (шаростержневые и Стюарта-Бриглеба).

Классификация органических соединений. Явление гомологии. Функциональные группы. Классы и номенклатура органических соединений.

1.2. Особенности строения органических соединений. Понятия о химической реакции и химической связи.

Природа и способы образования связей в органических соединениях. Две системы представлений об образовании химических связей. Теория валентных пар (Г.Льюис-В.Коссель). Ковалентная и ионная связь с точки зрения этой теории. Квантовохимические представления о природе химических связей. Атомные и молекулярные орбитали. Гибридизация атомных орбиталей атома углерода. σ - и π -Связи. Характеристики ковалентной связи: длина, направленность, полярность, поляризуемость, энергия.

Основные типы разрыва химической связи. Гомолитический (радикальный) разрыв связи. Определение радикала, условия протекания радикальных реакций. Гетеролитический (ионный) разрыв связи. Понятие катиона и аниона, условия протекания ионных реакций.

Классификация органических реакций по характеру превращения: реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Алканы (предельные углеводороды, парафины)

Общая формула. Гомологический ряд алканов нормального строения. Структурная изомерия. Свободное вращение вокруг связи С-С, конформеры. Первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Номенклатура предельных углеводородов.

Получение алканов из природного сырья: переработка природного газа, перегонка и крекинг нефти.

Важнейшие физические и токсикологические свойства предельных углеводородов.

Характеристика σ -связей в молекулах предельных углеводородов (длина, энергия, тетраэдрическая направленность).

Химические свойства алканов. Реакции радикального замещения: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование. Зависимость хемо- и региоселективности этих реакций от природы реагентов и атома углерода, у которого происходит замещение атома водорода. Цепной радикальный механизм галогенирования алканов. Относительная устойчивость радикалов. Инициирование и ингибирование реакций. Превращения углеводородов при высоких температурах (крекинг). Дегидрирование алканов. Использование термических превращений углеводородов при переработке нефти и их экономическое значение. Окисление алканов (горение, микробиологическое, а также гидропероксидное как важнейший промышленный метод получения кислородсодержащих соединений).

Использование предельных углеводородов в органическом синтезе.

Углеводороды как моторное топливо.

2.2. Циклопарафины (нафтены)

Нефть как источник получения нафтенатов.

Строение, конформации, структурная и пространственная изомерия трех-, четырех-, пяти- и шестичленных циклопарафинов.

Химические свойства циклопарафинов. Относительная прочность циклов в зависимости от их размера. Гидрирование, действие галогенов и минеральных кислот, окисление, изомеризация циклопарафинов.

2.3. Алкены (этиленовые углеводороды)

Гомологический ряд этиленовых углеводородов. Общая формула. Номенклатура. Изомерия этиленовых углеводородов: структурная и пространственная (цис-, транс, или E- и Z).

Промышленные методы получения этиленовых углеводородов - дегидрирование и крекинг предельных углеводородов. Получение этиленовых углеводородов дегидрогалогенированием моногалогенопроизводных предельных углеводородов, дегидратацией спиртов (правило Зайцева), гидрированием алкинов, действием фосфоранов на карбонильные соединения (реакция Виттига).

Физические и токсикологические свойства олефинов.

Строение алкенов. Характер связей в этилене, sp^2 -гибридизация, π -связь.

Длина, валентные углы, энергия и поляризуемость двойной связи.

Химические свойства. Каталитическое гидрирование. Реакции электрофильного присоединения и их механизм (образование π -комплексов и карбениевых ионов). Присоединение галогенов, галогеноводородов, хлорноватистой кислоты, воды (гидратация). Правило Марковникова. Реакции алкенов, идущие в радикальных условиях: а) присоединение бромистого водорода в присутствии перекисей (эффект Караша), б) аллильное галогенирование, в) окисление алкенов кислородом воздуха в отсутствие катализаторов. Окисление олефинов до окисей, гликолей; окисление с разрывом двойной углерод-углеродной связи. Озонирование.

Полимеризация олефинов. Мономеры, олигомеры, полимеры. Радикальный и ионный механизмы полимеризации. Значение полимерных материалов.

Этилен, пропилен, бутилены. Их промышленные источники и основные направления использования. Полиэтилен, полипропилен.

2.4.1,3-Алкадиены (сопряженные диеновые углеводороды)

Углеводороды с сопряженными двойными связями. дивинил и изопрен. Способы получения дивинила из бутан-бутеновой фракции крекинг-газов, изопрена из пентан-пентеновой фракции, а также из изобутилена и формальдегида. Физические и токсикологические свойства. Строение диенов с сопряженными двойными связями. Характеристика связей в 1,3-бутадиене. Понятие о сопряжении. Энергия сопряжения. Способы изображения строения диенов с сопряженными двойными связями.

Химические свойства и механизмы превращений диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов (1,2- и 1,4-присоединение). Механизм электрофильного присоединения (сопряженный карбениевый ион). Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера). Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Получение изделий из резины.

2.5.Алкины (ацетиленовые углеводороды)

Общая формула. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Получение ацетилена из метана, карбида кальция. Получение гомологов ацетилена дегидрогалогенированием дигалогеналканов, алкилированием ацетилена.

Физические и токсикологические свойства ацетиленовых углеводородов.

Строение ацетиленовых углеводородов. sp -Гибридизация. Квантовомеханическая трактовка тройной связи. Характеристика тройной углерод-углеродной связи (длина, энергия, полярность и поляризуемость).

Химические свойства. Реакции присоединения. Гидрирование до цис-или транс-алкенов в зависимости от природы катализатора. Электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды (реакция Кучерова), карбоновых кислот. Нуклеофильное присоединение синильной кислоты и спиртов.

Реакции замещения терминального атома водорода: образование ацетиленидов, магнийорганических соединений, реакция Фаворского (взаимодействие ацетиленидов с карбонильными соединениями).

Окисление алкинов с разрывом связи $C\equiv C$ и β -C-H связи.

Роль ацетилена как важнейшего сырья промышленного органического синтеза.

2.6. Ароматические углеводороды

Номенклатура и изомерия. Получение бензола и его гомологов: ароматизация нефти (риформинг), выделение из каменноугольной смолы, коксового газа, нефти, Алкилирование бензола.

Физические и токсикологические свойства бензола и его гомологов.

Причины выделения ароматических соединений в особый ряд. Понятие об ароматическом характере. Формула Кекуле. Современные электронные и квантовомеханические представления о строении бензола. Энергия сопряжения бензола и методы ее определения. Объяснение особых свойств бензола, критерии ароматичности органических соединений. Правило Э.Хюккеля. Небензоидные карбо- и гетероциклические ароматические системы: циклопропенилий-катион, циклопентаденилий-катион, ферроцен, тропилий-катион.

Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, озона. Окисление бензола и его гомологов. Реакция электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и

ацилирование по Фриделю-Крафтсу, формилирование по Гаттерману-Коху. Механизм этих реакций, π - и σ -комплексы. Галогенирование и нитрование алкилбензолов в бензольное кольцо и в боковую цепь. Окисление алкилбензолов.

Правила замещения в ряду бензола. Заместители I и II рода. Индукционные эффекты и эффекты сопряжения. Статические и динамические влияния. Влияние природы заместителей на устойчивость π -комплексов. Согласованная и несогласованная ориентация.

Ароматические соединения с конденсированными ядрами. Нафталин: направление реакций электрофильного замещения в зависимости от характера и положения ориентанта в нафталиновом кольце. Антрацен: особенности химических свойств (окисление). Понятие о канцерогенных веществах. Фенантрен. Понятие о стеринах.

3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Галогенопроизводные углеводородов

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов, номенклатура. Первичные, вторичные, третичные галогеналканы. Структурная изомерия. Стереои́зомерия (на примере 2-хлорбутана). Антиподы (энантиомеры), рацемат. Проекционные формулы Фишера. Отнесение изомеров к D-, L- и R-, S-конфигурации. Вращение плоскости поляризованного света, методы разделения энантиомеров.

Получение галогеналканов из предельных углеводородов, олефинов и спиртов.

Физические и токсикологические свойства галогеналканов, их зависимость от природы галогена и углеводородного радикала.

Характеристика связей углерод-галоген: длина, энергия, полярность, поляризуемость. Индукционный эффект атома галогена.

Химические свойства. Механизм реакций нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2). Реакция галогеналканов с водой, аммиаком, спиртами, солями синильной кислоты, солями карбоновых кислот. Факторы, влияющие на ход нуклеофильного замещения (строение галогеналкана, характер уходящей группы, сила нуклеофильного реагента, природа растворителя). Стереохимия реакций нуклеофильного замещения, реакции оптически активных соединений, протекающие с сохранением конфигурации, с обращением конфигурации, рацемизацией. Понятие о стереоспецифических и стереоселективных реакциях.

Причина инертности винил- и арилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Причины повышенной реакционной способности аллилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Мезомерный аллильный катион.

Реакции отщепления. β -Элиминирование. Взаимоотношение понятий "нуклеофильность" и "основность". Правило Зайцева, его объяснение. Понятие о региоселективных реакциях. Конкуренция реакций элиминирования и нуклеофильного замещения. Факторы, влияющие на скорость отщепления и соотношение продуктов отщепления и замещения (структура галогеналкана, основность реагента, температура, полярность растворителя).

Взаимодействие галогеналканов с металлами. Характер связи углерод — металл. Литий- и магнийорганические соединения, гидролиз этих соединений.

3.2. Спирты

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Общая формула. Изомерия. Понятие о первичных, вторичных и третичных спиртах. Номенклатура спиртов.

Способы получения спиртов: гидролизом галогеналканов, гидратацией непредельных соединений, восстановлением карбонильных соединений, магнийорганическим синтезом.

Физические и токсикологические свойства. Водородная связь. Ее влияниена температуры кипения спиртов.

Характеристика связей С-О и О-Н в молекулах спиртов.

Химические свойства и механизм важнейших превращений спиртов. Кислотные свойства: реакции со щелочными металлами. Основные свойства: соли оксония. Реакции с галогеноводородными кислотами, галогенидами фосфора, тионилхлоридом. Дегидратация спиртов: получение алкенов (внутримолекулярная дегидратация) и простых эфиров (межмолекулярная дегидратация). Механизм этих реакций. Получение сложных эфиров при взаимодействии с органическими и минеральными кислотами (этерификация). Окисление и дегидрирование спиртов.

Метилловый, этиловый и высшие спирты. Способы их технического получения и применение.

Двухатомные спирты, или гликоли. Получение гидролизом дигалогенопроизводных и гидратацией эпоксисоединений.

Физические и токсикологические свойства. Особенности химических свойств гликолей: образование внутрикомплексных соединений с металлами переменной валентности, внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация.

Этиленгликоль, его техническое получение и применение. Глицерин. Получение из жиров, пропилена, ацетилена. Физические свойства глицерина. Химические свойства: образование глицератов, сложных эфиров, дегидратация, окисление. Применение глицерина в промышленности.

Бензиловый спирт как представитель жирноароматических спиртов. Получение из хлористого бензила. Свойства бензинового спирта: некоторые реакции с участием гидроксильной группы (этерификация) и бензинового кольца (хлорирование).

3.3.Одно- и многоатомные фенолы

Изомерия и номенклатура фенолов. Получение фенолов выделением из каменноугольной смолы, из сульфокислот, галогенопроизводных, ароматических аминов и окислением гомологов бензола.

Химические свойства. Реакции фенольного гидроксила: образование фенолятов (кислотные свойства), алкилирование, ацилирование. Отличие свойств фенолов и спиртов. Особенности реакций электрофильного замещения у фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование.

Фенол, его получение и применение. Фенолоформальдегидные смолы. Крезолы. Двух- и трехатомные фенолы, особенности химических свойств. Многоатомные фенолы фенилпропанового ряда как структурные единицы лигнина.

3.4. Простые эфиры

Номенклатура и получение диалкиловых эфиров из спиртов (межмолекулярная дегидратация), галогеналканов (реакция Вильямсона). Химические свойства. Основность. Образование оксониевых соединений; расщепление кислотами, металлическим натрием, автоокисление.

Получение алкилариловых и диариловых эфиров из феноксидов и галогенопроизводных.

Циклические простые эфиры. Оксираны: получение, реакции с водой, спиртами, галогеноводородами, аммиаком. Эпоксидные смолы.

Тетрагидрофуран.

3.5. Альдегиды и кетоны, хиноны

Строение, изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов. Получение альдегидов и кетонов окислением и дегидрированием спиртов, гидролизом дигалогенопроизводных, гидратацией ацетилена его гомологов. Оксосинтез. Специфические методы получения ароматических альдегидов и кетонов: реакции формилирования (Гаттермана-Коха) и ацилирования (Фриделя-Крафтса).

Физические и токсикологические свойства.

Строение и характеристика карбонильной группы. Отличие связи C=O от связи C=C.

Химические свойства. Присоединение водорода. Реакции с нуклеофильными реагентами и их механизм: взаимодействие с синильной кислотой, магниорганическими соединениями (реактивы Гриньяра), бисульфитом натрия, аммиаком, гидросиламином, гидразином, фенилгидразином. Син-, анти- (E-, Z-) изомеры соединений со связью C=N. Взаимодействие со спиртами — образование полуацеталей и ацеталей. Полимеризация альдегидов.

Таутомерия карбонильных соединений. Подвижность атомов водорода при α -углеродном атоме карбонильных соединений. Альдольная и кротоновая конденсация. Реакция Канницаро. Окисление альдегидов и кетонов. Реакция серебряного зеркала качественная реакция на альдегиды.

Муравьиный альдегид (формальдегид). Получение в технике. Полимеры формальдегида. Уксусный альдегид. Его получение и применение. Ацетон, технические методы получения и применение.

Особенности непредельных альдегидов и кетонов: реакции с участием группы C=O (присоединение синильной кислоты), обоих реакционных центров: C=O и C=C (присоединение бисульфита натрия), полимеризация за счет связи C=C.

Получение и использование в органическом синтезе кетена. Димеризация кетенов.

Диальдегиды и дикетоны: общие и отличительные свойства по сравнению с монокарбонильными соединениями. Внутримолекулярные (хелатные) соединения с металлами диметилглиоксима и ацетилацетона.

Особенности ароматических альдегидов и кетонов. Реакции с участием группы C=O и бензольного кольца (электрофильное замещение в м-положение).

Хиноны: образование хингидронов, окислительно-восстановительный потенциал и его зависимость от строения хинона; взаимодействие с гидроксилами, галогенами, галогеноводородами. Диенофильный характер хинонов.

3.6. Карбоновые кислоты и их производные

Номенклатура и изомерия.

Гомологический ряд предельных одноосновных кислот. Их получение окислением первичных спиртов и альдегидов, из галогенопроизводных через нитрилы и через металлоорганические соединения, омылением сложных эфиров. Промышленные методы получения карбоновых кислот окислением парафиновых углеводородов, оксосинтезом.

Физические и токсикологические свойства одноосновных кислот.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-ионов.

Химические свойства. Константы кислотности. Зависимость кислотности от природы, количества и местоположения заместителей в молекулах карбоновых кислот. Образование солей, ангидридов, галогенангидридов, амидов, нитрилов, сложных эфиров. Изучение механизма реакций с помощью меченых атомов на примере реакции этерификации. Важнейшие свойства производных кислот и их применение.

Муравьиная и уксусная кислоты. Их техническое получение и применение. Вывшие жирные кислоты.

Мыла. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Непредельные одноосновные кислоты. Акриловая и метакриловая кислоты, их эфиры и нитрилы. Технические методы получения и применение. Химические свойства. Полимеризация и сополимеризация. Кротоновая и олеиновая кислоты.

Жиры и масла, их строение и состав. Высыхающие масла. Понятие о гидрогенизации жиров.

Двухосновные насыщенные кислоты. Особенности физических и химических свойств щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и

адипиновой кислот. Технические способы их получения, свойства и применение.

Ароматические карбоновые кислоты. Их получение окислением ароматических углеводородов. Физические свойства. Химические свойства: реакции с участием карбоксильной группы и бензольного кольца.

Бензойная кислота. Перекись и гидроперекись бензоила. Фталевая, терефталевая кислоты, фталевый ангидрид. Синтетическое волокно лавсан. Салициловая кислота. Салициловокислый натрий, аспирин, салол.

Галловая кислота. Таннины. Дубители.

3.7. Азотсодержащие органические соединения: нитросоединения, амины, диазо- и азосоединения

Нитросоединения

Номенклатура, классификация и изомерия мононитроалканов. Получение нитрованием алканов, из галогеналканов (нуклеофильное замещение).

Строение нитрогруппы. Физические свойства. Дипольный момент.

Химические свойства. Восстановление. Таутомерия. Активность водородных атомов при о-углеродном атоме, конденсация с альдегидами. Реакция с азотистой кислотой.

Изомерия, классификация и номенклатура ароматических нитросоединений. Получение нитрованием бензольного кольца. Нитрующие агенты, условия проведения реакции и механизм.

Химические свойства. Восстановление ароматических нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислой средах. Активирующее влияние нитрогруппы на заместители в орто- и пара-положениях в реакциях нуклеофильного замещения.

Амины.

Классификация аминов: первичные, вторичные, третичные. Номенклатура.

Получение аминов алкилированием аммиака галогеналканами и спиртами, восстановлением азотсодержащих соединений (нитросоединений, оксимов, нитрилов, амидов). Физические свойства аминов.

Строение аминов. sp^3 -Состояние атома азота. Характеристика связей C-N и N-H.

Химические и токсикологические свойства. Основность, зависимость константы основности аминов от их строения. Алкилирование и ацилирование.

Понятие о диаминах. Гексаметилендиамин. Получение синтетического волокна "нейлон". Значение производства синтетических волокон.

Галогенирование, нитрование и сульфирование ароматических аминов.

Диазо- и азосоединения

Реакция diazotирования и ее механизм. Две формы diaзосоединений: соли diaзония и diaзогидроксиды. Реакции сочетания diaзосоединений с ароматическими аминами и фенолами. Механизм реакции азосочетания. Азосоединения. Хромофорные и ауксохромные группы. Амино- и гидроксизокрасители.

3.8. Серусодержащие органические соединения

Тиоспирты, или меркаптаны. Получение и физические свойства.

Химические свойства: кислотные свойства (образование тиолатов), окисление до дисульфидов и сульфокислот.

Тиоэфиры, или сульфиды. Получение алкилированием сульфидов и тиолатов. Физические свойства. Химические свойства: образование сульфоксидов и сульфонов.

Сульфокислоты. Получение: сульфоокисление алканов, сульфирование ароматических углеводородов. Свойства: образование солей, амидов и сложных эфиров.

4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Пятичленные гетероциклы

Классификация и общие принципы номенклатуры гетероциклов. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом:

фуран, тиофен, пиррол. Общие методы их получения из 1,4-дикарбонильных соединений, взаимные превращения этих гетероциклических соединений. Ароматический характер пятичленных гетероциклических соединений. Реакции замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование. Реакции присоединения.

Индол. Кислотные свойства. Реакции замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование.

Пятичленные гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами: пиррол, имидазол, триазол. Их важнейшие свойства.

4.2. Шестичленные гетероциклы

Пиридин как представитель гетероциклических соединений с одним гетероатомом: основность, образование солей, реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.

Хинолин - соединение с конденсированным гетероциклом, аналог пиридина и нафталина. Его реакции по атому азота (образование солей и оксида), а также электрофильное и нуклеофильное замещение в кольцах.

Пиримидин как представитель шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами. Его основные свойства, реакции нуклеофильного и электрофильного замещения. Производные пиримидина в составе нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин.

5. ЭЛЕМЕНТЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

5.1. Аминокислоты, пептиды, белки, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты

Номенклатура, стереохимия и кислотно-основные свойства аминокислот. Реакции аминокислот *in vivo*: неокислительное и окислительное дезаминирование, декарбоксилирование. Превращения аминокислот *in vitro*: реакции с участием карбоксильной группы - образование солей и сложных эфиров, реакции с участием аминогруппы - образование солей и ацилирование, реакции с участием обеих групп: образование внутрикомплексных соединений, отщепление при нагревании аминокислот аммиака или воды в зависимости от расположения функциональных групп.

Пептидная связь. Получение пептидов гидролизом белка. Синтетические пути получения пептидов из аминокислот. Методы защиты amino- (ацилирование) и карбоксильной (этерификация) групп и снятие защитных групп при синтезе пептидов.

Белки. Их классификация на протеины и протеиды. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белков.

Нуклеозиды и нуклеотиды, содержащие остатки цитозина, тимина, аденина, изатина и урацила.

Нуклеиновые кислоты. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК): их строение и роль в жизненных процессах.

Понятие о ферментах и механизме их действия. Ингибиторы и коферменты. Витамины как источники коферментов.

5.2. Липиды

Карбоновые кислоты, выделяемые из тканей и клеток.

Триглицериды (жиры) - эфиры высших карбоновых кислот глицерина.

Фосфолипиды - производные глицерина и фосфорной кислоты.

Воска - сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших жирных спиртов.

Терпены. Классификация и строение терпенов. Скипидар как важнейший промышленный источник терпенов. Изопреновое правило. Алифатические терпены: мирцен, гераниол, цитраль, линалоол, их получение и строение. Моноциклические терпены: ментан, лимонен, терпин, терпингидрат, ментол, их получение и строение. Бициклические терпены: пинан, α -пинен, каран, борнан. Получение линалоола и камфоры из п-пинена как пример глубокой химической переработки скипидара.

Смоляные кислоты и канифоль как спутники скипидара.

5.3. Углеводы

Классификация углеводов. Моно-, олиго- и полисахариды.

Моносахариды.

Классификация. Генетический D-ряд сахаров. Энантиомеры,

диастереомеры и эимеры. Таутомерия и стереохимия моносахаридов. Стереохимия гликозидного центра, аномеры. Явление мутаротации.

Получение моносахаридов гидролизом ди- и полисахаридов.

Химические свойства. Реакции открытых форм: окисление, восстановление, взаимодействие с синильной кислотой, гидроксиламином, фенилгидразином, эимеризация под действием щелочей. Реакции циклических форм: алкилирование (частичное и полное), образование N- гликозидов, ацилирование. Брожение моносахаридов.

Дисахариды.

Классификация и строение: восстанавливающие (мальтоза, целлобиоза), невосстанавливающие (сахароза, трегалоза). Инвертный сахар. Свойства восстанавливающих дисахаридов: реакции с участием карбонильной группы, полуацетального и спиртовых гидроксильных групп. Свойства невосстанавливающих дисахаридов - реакции с участием спиртовых гидроксильных групп.

Высшие полисахариды: крахмал, целлюлоза.

Распространение в природе, строение, применение. Гидролиз крахмала и целлюлозы. Эфиры целлюлозы. Нитроцеллюлоза. Карбоксиметилцеллюлоза. Искусственные волокна на основе целлюлозы. Целлофан.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Правила техники безопасности при работе в лаборатории органического синтеза. Оборудование и основные приборы для проведения химических реакций, выделения, очистки и идентификации органических веществ.

Разделение и очистка органических веществ. Разделение суспензий: фильтрование, центрифугирование. Разделение и очистка твердых веществ: кристаллизация, возгонка. Разделение жидких смесей и очистка жидких веществ: простая и фракционная перегонки при нормальном и пониженном давлении, ректификация, перегонка с водяным паром. Концентрирование растворов. Экстракция органических веществ. Сушка органических веществ. Хроматографические методы разделения органических веществ: газо-

адсорбционная, газо-жидкостная, тонкослойная и препаративная.

Идентификация органических веществ. Качественные реакции и получение производных различных классов. Определение важнейших физико-химических констант: температуры кипения, температуры плавления, показателя преломления.

Планирование и приемы органического синтеза. Важнейшие типы реакций для получения органических веществ: нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода, электрофильное присоединение по кратным углерод-углеродным связям, нуклеофильное присоединение по кратным связям, конденсации, реакции радикального замещения и присоединения, электрофильное замещение в ароматическом ряду, реакции окисления и восстановления, синтеза с применением металлоорганических соединений.

7. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1. Ультрафиолетовая спектроскопия

Введение. Электронное возбуждение молекулы. Природа и получение УФ спектра. Устройство и основные принципы работы современных УФ-спектрометров. Подготовка образцов к съемке. Интерпретация спектров. Характеристические полосы поглощения органических соединений: соединения, содержащие только π -электроны; насыщенные соединения, содержащие π -электроны; соединения, содержащие σ -электроны; сопряженные системы, системы с длинной цепью сопряжения. гетероциклические соединения. Применение УФ спектроскопии для идентификации органических соединений, контроля качества продукции, параметров технологических процессов, для изучения кинетики органических реакций.

7.2. Инфракрасная спектроскопия

Введение. Виды колебаний в молекуле. Получение ИК спектров. Устройство и основные принципы работы современных ИК спектрометров. Подготовка образцов к съемке. Интерпретация спектров. Характеристические групповые частоты органических молекул (алканы, алкены, алкины,

ароматические углеводороды, спирты и фенолы, простые эфиры, кетоны и альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и лактоны, ангидриды и галогенангидриды кислот, амиды, амины, соли аминов, нитрилы, изоцианаты, изотиоцианаты, тиолы, сульфоксиды, сульфокислоты, гетероциклические соединения). Применение спектроскопии для идентификации органических соединений, контроля качества продукции, параметров технологических процессов, для изучения кинетики органических реакций.

7.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Введение. Магнитные свойства ядер. Теория ЯМР. Химический сдвиг.

Спин-спиновые взаимодействия ядер. Химический обмен.

Спектры протонного ядерного резонанса органических молекул. Химический сдвиг протонов, входящих в различные группировки. Зависимость резонансной частоты от структуры. Спин-спиновое взаимодействие протонов с протонами и другими атомами (фтор, фосфор и др.) Зависимость спин-спинового взаимодействия от структуры соединений.

Принципиальное устройство и основные принципы работы современных ЯМР-спектрометров. Приготовление образца, внешние и внутренние стандарты.

Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода, фтора, фосфора.

Применение ЯМР спектроскопии для идентификации органических соединений и изучения кинетики органических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. / В.Ф., Травень — М.: Лаборатория знаний, 2022. — 1273 с.
2. Реутов, А.О. Органическая химия: в 4 т. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. —7-е изд.— М.: Лаборатория знаний, 2018. —2462 с.
3. Смит, М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. / М.Смит; пер. с англ.—2-е изд.— М.: Лаборатория знаний, 2020. — 458 с.
4. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии. / П. Сайкс; пер. с англ. — Издание 3-е. По 3-му английскому изданию – М.: Книга по Требованию, 2013. – 318 с.
5. Травень, В. Ф. Практикум по органической химии: учебное пособие. / В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин. —М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.— 595 с.
6. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений. / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.