

**Національна академія наук України
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря**

**ПРОГРАМА
з органічної хімії**

для складання додаткових вступних іспитів до аспірантури
за спеціальністю 102 «Хімія»

ВСТУП

Програму «Органічна хімія» розроблено для абітурієнтів, які вступають до аспірантури за спеціальністю 102 «Хімія» з іншої галузі знань (спеціальності), яка зазначена в їх дипломі магістра (спеціаліста).

Предмет органічної хімії. Сполуки вуглецю, їхні особливості. Роль органічних речовин у живій природі та практичній діяльності людини. Органічна хімія у системі інших хімічних дисциплін та природничих наук. Зародження та основні етапи розвитку органічної хімії. Природна сировина для промислового органічного синтезу.

Склад і будова органічних сполук. Історичний розвиток теоретичних уявлень в органічній хімії. Теорія радикалів і теорія типів. Теорія хімічної будови, її основні положення та методологічні аспекти. Структурні формули. Гомологія. Ізомерія. Вуглеводневі радикали і функціональні групи. Класифікація органічних сполук.

Типи хімічних зв'язків в органічних сполуках. Октетна модель хімічного зв'язку. Ковалентний та електровалентний зв'язок. Донорно-акцепторний зв'язок. Семіполярний зв'язок. Квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку. sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридації орбіталей атома вуглецю та розташування гібридних орбіталей у просторі. Поняття про полярність зв'язків і часткові заряди. Індукційний вплив у системі σ -зв'язків. Позитивний і негативний індукційний вплив. Спряження (мезомерія, резонанс) в системі π -зв'язків. Мезомерний ефект та способи його зображення. Енергія резонансу. Ефект надспряження (гіперкон'югація).

Принципи класифікації і номенклатури органічних сполук. Тривіальна, радикально-функціональна, замісникова номенклатура. Принципи номенклатури ІЮПАК і реферативних журналів РЖХим та Chemical Abstracts.

Особливості та класифікація реакцій органічних сполук. Класифікація реакцій за їхнім наслідком (заміщення, приєднання, відщеплення, перегрупування). Класифікація за типом розриву зв'язків та природою реагуючих часток. Гомолітичний та гетеролітичний розрив зв'язків. Радикальні, електрофільні та нуклеофільні реагенти. Перехідний стан (активний комплекс), проміжний продукт. Порядок реакцій. Кінетичний та термодинамічний контроль перебігу реакцій. Статичний та динамічний підходи у вивченні електронної будови і реакційної здатності молекули. Статичний підхід: індекси реакційної здатності, молекулярні діаграми. Динамічний підхід: природа реагенту, субстрату, середовища, їх взаємний вплив, енергетичний профіль реакції, енергетичний бар'єр реакції, енергія активації, енергія перехідного стану, тепловий ефект реакції. Механізм реакції.

АЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ. ВУГЛЕВОДНІ

Алкани. Ізомерія. Номенклатура. Гомологічний ряд алканів. Природа С-С- та С-Н-зв'язків (sp^3 -гібридний стан атома вуглецю). Конформації, проекції Ньюмена.

Методи синтезу алканів: гідратування ненасичених вуглеводнів, відновлення галогеналканів та карбонільних сполук, синтез Вюрца та Корі-Хауса, реакція Кольбе, промислові методи одержання. Фізичні властивості алканів.

Хімічні властивості алканів: причини стійкості до дії іонних реагентів, вільнорадикальні реакції алканів (галогенування, сульфохлорування, нітрування, окиснення, сульфоокиснення). Ланцюгові реакції. Фактори, які визначають селективність цих реакцій. Реакційна здатність і селективність первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю. Нафта, її склад і переробка. Термічний та каталітичний крекінг. Промислове значення алканів.

Алкени. Ізомерія та номенклатура. Природа подвійного зв'язку (sp^2 -гібридизований стан атома вуглецю). Конформація, методи її визначення. Структурна і просторова будова, відносна стійкість ізомерів.

Методи синтезу алкенів: реакції відщеплення (елімінування) - дегідрування алканів, дегідратація спиртів, дегідрогалогенування дигалогенопохідних, гідрування ацетиленів, реакція Віттіга, термоліз четвертинних амонійних основ. Механізм та стереохімія реакцій елімінування. Правило Зайцева. Промислові джерела алкенів. Етилен, пропілен, бутілен.

Реакції електрофільного приєднання до алкенів, їхній механізм, поняття про π - та σ -комплекси. Правило Марковникова. Приєднання галогенів, галогеноводнів, ацетату ртуті, води. Спряжене приєднання. Зворотне приєднання бромистого водню проти правила Марковникова. Окиснення алкенів за Вагнером, Прилежасвим, окиснення до карбонових кислот (його промислове значення), озоноліз. Гідрування та відносна стабільність алкенів. Гідроборування. Поняття про теломеризацію. Радикальна та іонна полімеризація. Реакції, які каталізуються комплексами перехідних металів (метатезис, гідроформілювання, полімеризація). Реакції алкенів за участю алільного положення. Делокалізація електронів у алільному вільному радикалі і карбонієвому іоні.

Використання алкенів у промисловому органічному синтезі. Методи синтезу акрилонітрилу, акролеїну та вінілхлориду.

Алкадієни. Типи дієнів. Методи одержання дієнів (алкени, спряжені дієни, дієни з ізольованими зв'язками). Спряжені дієни, особливості будови та стереохімія. Методи одержання бутадієну, хлоропрену та ізопрену. Специфічні властивості та будова алкенових і спряжених дієнів. π, π -Спряження та його виявлення за допомогою УФ-спектрів. Енергія спряження. Теплоти гідрування дієнів. 1,2- і 1,4-Приєднання до спряжених дієнів. Взаємодія спряжених дієнів з бромом, хлоро- і бромоводнями. Кінетичний і термодинамічний контроль. Гідрування. Дієновий синтез і правила орбітальної симетрії. Циклоприєднання. Циклізація дієнів (термічна та фотохімічна). Правило Вудворда-Гоффмана. Ди- та олігомеризація дивінілу.

Полімеризація дієнів, методи її ініціювання. Бутадієновий, ізопреновий та хлоропреновий каучуки. Вулканізація. Гума.

Алкіни. Ізомерія, номенклатура. Фізичні властивості. Природа потрійного зв'язку (sp -гібридизований стан атома вуглецю). Методи синтезу алкінів: реакції елімінування, синтез гомологів ацетилену через металорганічні сполуки, промисловий синтез ацетилену (з карбїду кальцію та крекінгом метану).

Хімічні властивості. С-Н-Кислотність ацетилену: Ацетиленіди та магнійорганічні похідні ацетилену. Приєднання до алкінів галогенів і хлороводню, води (Кучеров), гідрування, стереохімія цих реакцій. Приєднання спиртів, карбонових кислот, ціанистого водню. Конденсація ацетилену з кетонами та альдегідами (Фаворський, Реппе). Ди-, три- та тетрамеризація ацетилену. Синтези на основі ацетилену. Хлоропрен. Єніни.

МОНО- І ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Галогенопохідні. Класифікація. Ізомерія. Номенклатура. Методи одержання: галогенування алканів, приєднанням галогеноводнів до ненасичених сполук, синтез заміною гідроксильної групи на галоген. Фізичні та хімічні властивості. Загальні закономірності реакцій нуклеофільного заміщення галогенів. Нуклеофільність та основність. Карбонієві іони, їхня стійкість. Реакції типів S_N1 та S_N2 , вплив на них електронних і структурних факторів, молекул галогеналкілів, природи групи, що відходить, реагента, розчинника. Амбідентні іони (нітрил- і ціанід-аніони). Уявлення про принцип жорстких і м'яких кислот та основ.

Використання реакцій нуклеофільного заміщення. Одержання фторидів, йодидів, нітрילів, нітросполук, амінів, меркаптанів, естерів та етерів.

Сtereохімія сполук з одним асиметричним атомом. Оптичні антидоти, рацемати. R,S-номенклатура. Залежність стереохімічного результату заміщення галогену від механізму реакції. Уявлення про участь розчинника в реакціях S_N1 -типу. Конкуренція реакцій заміщення та елімінування, механізми $E1$ та $E2$, їх стереохімія.

Галогеналкени. Хлориди та броміди алільного і вінільного типів, їх одержання з алкенів, спряжених дієнів та діацетилену. Причини різної рухливості галогену в алільному та вінільному положеннях. Приклади використання в органічному синтезі.

Взаємодія галогенопохідних вуглеводнів з металами. Синтез Вюрца. Одержання магнійорганічних сполук з алкіл-, аліл- і вінілгалогенідів, їхні властивості. Синтези на основі магнійорганічних сполук.

Полігалогеноалкани. Тетрахлорметан, хлороформ, дихлоретан, трихлоретилен. Одержання та особливі властивості перфторалканів і перфторалкенів. Хлорорганічні продукти у промисловості. Дихлоркарбен.

Спирти. Класифікація. Ізомерія. Номенклатура. Методи синтезу спиртів: гідроліз галогенопохідних, гідратація та гідроборування алкенів, відновлення карбонільних сполук і похідних кислот за допомогою металоорганічних сполук, бродінням вуглеводнів.

Фізичні властивості спиртів. Кислотність. Утворення асоціатив, водневий зв'язок. Хімічні властивості. Спирти та алкоголяти як основи. Нуклеофільне заміщення гідроксигрупи галогеном; вплив природи реагуючих речовин і розчинників на перебіг реакції та її механізм. Дія хлористого тіонілу та галогенідів фосфору на спирти. Дегідратація спиртів. Ретропінаколінове перегрупування. Замищення гідроксигрупи на аміно- та алкоксигрупи. Окиснення тетраацетатом свинцю та йодною кислотою, взаємодія з карбоновими кислотами.

Естери неорганічних кислот: одержання та властивості алкілсульфатів, алкілнітратів та алкілнітритів. Їхні властивості.

Метанол, етанол, пропаноли, бутаноли - сучасні методи одержання та промислове застосування.

Ненасичені спирти. Правило Ельтекова-Ерленмейєра. Похідні вінілового спирту. Аліловий спирт.

Багатоатомні спирти. Особливості 1,2-алкандіолів: утворення комплексів з гідроксидом міді, окиснення тетраацетатом свинцю та йодною кислотою, взаємодія з борною кислотою, перетворення в α -оксиди. Етиленгліколь і гліцерин, їх промисловий синтез та застосування. Нітрогліцерин. Діетиленгліколь.

Етери. Ізомерія. Номенклатура. Синтез за Вільямсоном і дегідратацією спиртів. Властивості етерів: утворення оксонієвих сполук, розщеплення, галогенування, утворення гідропероксидів.

Краун-етери та їхнє застосування в синтетичній практиці. Діетиловий ефір, етери етиленгліколю, діетиленгліколю та целюлози. Тетрагідрофуран і діоксан. Вінілові естери.

Альфа-оксиди, методи їхнього синтезу (галогенгідринний, епоксидування киснем і надкислотами, синтез Дарзана) та властивості: реакції з електрофільними реагентами та з трифенілфосфіном. Оксид етилену як сировина для промислового синтезу розчинників, етаноламінів. Поліоксиетилен.

Альдегіди і кетони. Оксосполуки. Ізомерія. Номенклатура. Методи одержання альдегідів і кетонів: дегідратацією спиртів, окисненням спиртів, етиленових вуглеводнів, гліколів, відновленням ацилхлоридів, нітрילів, амідів, гідролізом гемінальних дигалогенопохідних, гідратацією ацетиленів, через металорганічні сполуки, за допомогою ацетооцтового естеру, оксосинтез. Будова карбонільної групи, її полярність та поляризованість.

Фізичні та хімічні властивості. Взаємодія з нуклеофільними реагентами, утворення бісульфідних сполук, ціангідринів, гідразонів. Одержання оксимів та їхнє перетворення. Одержання енамів, їх алкілювання та ацилювання. Реакції з магнійорганічними сполуками: синтези спиртів, побічні реакції при цих синтезах.

Карбонільні сполуки в реакції Віттіга. Конденсація карбонільних сполук, взаємодія з п'ятихлористим фосфором. Одержання ацеталів та кеталів. Реакція Прінса.

Відновлення альдегідів і кетонів до спиртів і вуглеводнів, реакція Тищенко, рівновага Меєрвейна-Пондорфа-Оппенауєра. Пінаколінове відновлення та пінаколінове перегрупування. Відновлення комплексними гідридами. Відновлювальне амінування кетонів. Синтез пентаеритриту. Окиснення альдегідів і кетонів.

Енолізація альдегідів і кетонів під дією кислотних та основних агентів. Амбідентний характер енолят-аніонів. Реакції енольних форм: галоформна реакція, нітרוзування, окиснення кетонів, альдольно-кетонова конденсація. Карбонільна і метиленова компоненти. Конденсуючі агенти. Вибір агента залежно від кислотності метиленової компоненти. Конденсація альдегідів з кетонами. Самоконденсація ненасичених кетонів. Реакція Манніха. Окиснення альдегідів і кетонів, залежність від природи окиснювача та умов окиснення.

Формальдегід, ацетальдегід, ацетон, їх промислове одержання та застосування. Синтез дивінілу за Лебедєвим і Реппе, ізопрену за Фаворським.

α,β -Ненасичені альдегіди і кетони, їх синтези. Спряження карбонільного та алкенового подвійного зв'язку: 1,2- та 1,4 приєднання. Вінілогія. Участь у реакціях дієнового синтезу. Селективне окиснення та відновлення. Полімеризація та окиснення акролеїну. Дикарбонільні сполуки: гліюксаль, діацетил та його діоксим, ацетилацетон (таутомерія, хелатні металічні похідні).

Карбонові кислоти. Класифікація. Ізомерія та номенклатура (моно-, ди- та полікарбонові кислоти, ненасичені кислоти). Методи одержання: окисненням алканів, алкенів, спиртів, альдегідів, кетонів, карбоксилюванням металорганічних сполук, нітрильний синтез, синтези Конрада (через ацетооцтовий та малоновий естери), оксосинтез, гідроліз похідних. Будова карбоксилу. Асоціація кислот. Індуктивний ефект та його вплив на кислотність. Реакційні центри карбонових кислот: водень, гідроксильна група, карбонільна група та алкільний радикал.

Реакції карбонових кислот: одержання солей, хлорангідридів, естерів, надкислот. Властивості функціональних похідних кислот, відношення різних функціональних похідних до гідридних відновників, до аміаку та амінів, до магнійорганічних сполук. Галогенування карбонових кислот.

Солі: піроліз та електроліз, реакції з п'ятихлористим фосфором, з алкіл- та ацилгалогенідами.

Естери. Механізм реакції естерифікації. Гідроліз, амоніліз і переестерифікація естерів. Естерна конденсація. Вінілацетат, його полімеризація.

Використання ангідридів і хлорангідридів як ацилюючих засобів. Порівняння активності карбонільної групи карбонових кислот та їхніх функціональних похідних.

Кетени як внутрішні ангідриди: їхня будова, способи одержання та властивості.

Нітрили та амідні, їхні взаємні перетворення. Алкоголіз та амоніліз нітринів. Перегрупування амідів (Гоффман) і азидів (Курціус). Поняття про секстетні (нуклеофільні) перегрупування.

α,β -Ненасичені кислоти: акрилова, метакрилова, кротонова. Синтез, реакції приєднання до С-С зв'язку. Акрілонітріл, реакція ціаноетилювання. Полімери на основі похідних акрилової та метакрилової кислот, промисловий синтез відповідних мономерів. Вищі жирні кислоти та їхні похідні. Жири. Гідрогенізація та омилення жирів. Мила.

Двоосновні кислоти, методи їхнього синтезу та основні представники. Оксалатна кислота, її особливості, діетилоксалат у естерній конденсації. Малонова кислота: синтези на основі малонового естеру, реакція Міхаеля, конденсація з альдегідами. Янтарна кислота: її ангідрид та імід. Бромсукцинімід як галогенуючий агент. Конденсація естерів бурштинової кислоти з кетонами та альдегідами (Штоббе). Ацилоїнова конденсація.

Двоосновні ненасичені кислоти: фумарова та малеїнова, їх геометрична ізомерія, взаємні переходи, способи визначення конфігурації, реакції С-С зв'язку. Малеїновий ангідрид у дієновому синтезі.

Ацетилендикарбонова кислота: одержання, використання її естеру як дієнофілу.

Нітросполуки. Класифікація, ізомерія, номенклатура. Синтези нітросполук (з алканів та з галогеноалканів). Будова нітрогрупи (семіполярний зв'язок, мезомерія). Таутомерія нітросполук. Взаємодія з лугами та азотистою кислотою, конденсація з карбонільними сполуками. Ацидоліз первинних нітросполук. Одержання карбонових кислот та гідроксиламіну.

Аміни. Класифікація. Ізомерія. Номенклатура. Стереохімія третинних амінів та четвертинних амонієвих основ. Методи одержання первинних, вторинних та третинних амінів: алкілюванням аміаку та амінів, за реакцією Габріеля, відновленням нітросполук, амідів, нітринів, оксимів, перегрупуванням азотовмісних сполук (Гоффман, Курціус, Бекман).

Основність амінів. Залежність основності від кількості та природи замісників, зв'язаних з атомом азоту. Реакції амінів як нуклеофільних реагентів, (утворення четвертинних амонієвих основ та їх розщеплення за Гоффманом), взаємодія з карбонільними сполуками, ацилюючими агентами, нуклеофільне приєднання до С=С зв'язків, які активовані спряженням з електроакцепторними групами. Дія азотистої кислоти та первинні, вторинні та третинні аліфатичні аміни. Виявлення первинних, вторинних та третинних амінів за пробою Гінсберга. Застосування амінів у промисловості. Діаміни, їхня номенклатура, способи одержання, властивості. Етилендіамін, путресцин, кадаверин, гексаметілендіамін. Їх одержання та властивості. Використання в реакції поліконденсації. Нейлон.

Діазосполуки аліфатичного ряду. Класифікація. Діазометан. Методи одержання, будова, властивості: взаємодія з ненасиченими сполуками, фенолами та іншими ароматичними сполуками, альдегідами та кетонами, хлорангідридами карбонових кислот. Діазометан як метильюючий засіб. Аліфатичні діазосполуки як джерела карбенів. Інші шляхи генерування карбенів. Будова та реакційна здатність карбенів. Ізонітрили. Одержання та властивості. Діазирин.

ВУГЛЕВОДНІ

Моносахариди (монози) - поліоксальдегіди і поліоксикетони. Класифікація моносахаридів: за кількістю вуглецевих атомів - пентози, гексози з наявністю альдегідної чи кетонної груп - альдози та кетози. Стереохімія моноз. Абсолютна та відносна конфігурації. D- і L- ряди, їх стереохімічне співвідношення з гліцериновим альдегідом. Стереохімічний ряд моноз, найважливіші представники. Кільцево-ланцюгова таутомерія. Піранозні та фуранозні форми Хеурса. Конформації гексоз.

Взаємні перетворення циклічних та відкритих форм. Явище мутаротації, α - і β -стереоізомери (аномери). Особливі властивості глюкозидного гідроксилу (утворення глюкозидів та їхній гідроліз). Визначення розмірів циклу моноцукрів за допомогою вичерпного метилювання та послідовного окиснення. Хімічні властивості моносахаридів: ацилювання, алкілювання, утворення сахаратів, окиснення, відновлення, взаємодія з синильною кислотою, гідроксиламіном, фенілгідразином (озазони й озони). Епімеризація під дією лугів. Методи скорочення та нарощування вуглецевого ланцюга моносахаридів. Доказ стереохімічної спорідненості моноз на прикладі арабінози, глюкози і фруктози, а також глюкози, манози і фруктози. Перетворення пентоз і гексоз у похідні фурфуролу. Специфічні властивості моноз, несумісні з уявленнями про ланцюгову формулу Фішера для цих сполук.

Дисахариди (біози). Класифікація. Номенклатура. Будова. Відновлюючі та невідновлюючі дисахариди. Мальтоза, целобіоза, лактоза, сахароза. Методи визначення будови дисахаридів. Інверсія оптичної активності сахарози при гідролізі. Хімічні властивості дисахаридів. Аміноцукри. Хітин. Будова. Біологічне значення.

Полісахариди. Крохмаль, глікоген, клітковина (целюлоза), їх поширення в природі, значення. Будова полісахаридів. Етери та естери целюлози: метил-, етил-, ацетилцелюлоза нітроклітковина, целулоїд, целофан. Штучні волокна на основі целюлози. Ацетатний шовк. Ксантоненат клітковини. Віскоза.

АМІНОКИСЛОТИ

Класифікація. Ізомерія. Номенклатура. Природні амінокислоти. Їхня стереохімія. Методи одержання: заміною галогена в галогензаміщених карбонових кислотах, дією ціанистого амонію на оксосполуки (Штреккер, Зелінський), приєднанням аміаку до ненасичених кислот, дією малонової кислоти і аміаку на альдегіди, з естеру нітрооцтової кислоти.

Фізичні та хімічні властивості амінокислот, їх бетаїноподібна будова. Поняття про ізоелектричну точку. Амфотерність. Реакції амінокислот за участю карбоксильної групи (утворення солей, естерів, галогеноангідридів) та аміногрупи (утворення солей з кислотами, ацилювання, алкілювання, взаємодія з азотистою кислотою). Специфічні властивості амінокислот: утворення дикетопіперазинів α -ненасичених кислот, лактамів, пептидів, комплексів з солями металів. Найважливіші представники аліфатичних, ароматичних та гетероциклічних амінокислот, їх одержання та застосування: α -амінокислоти - компоненти білків (кормові добавки), амінокапронова кислота (капрон), етилендіамінтетраоцтова кислота (комплексони).

Пептиди і поліпептиди. Білки. Методи одержання пептидів і поліпептидів із різних амінокислот. Захист аміногрупи, активація карбоксильної групи. Методи визначення складу та будови поліпептидів. Гідроліз. Визначення N- С-кінцевих груп амінокислот. Природні амінокислоти (аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні).

Білки: загальна характеристика та склад. Протеїни і протеїди. Властивості білків. Їхні якісні реакції. Природні білки та протеїди. Первинна, вторинна та третинна структура білків. Роль у живій природі, їхнє значення як складової частини їжі і промислової сировини.

ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Органічні сполуки сірки, порівняння їхніх властивостей з властивостями відповідних кисневмісних, сполук. Тіоспирти, тіоефіри, тіокарбонові сполуки. Сульфоокислоти та їх функціональні похідні. Синтетичні миючі засоби. Органічні похідні кремнію, їхнє використання для синтезу полімерів. Типи органічних сполук фосфору, їхні взаємні переходи. Реакція Арбузова. Фосфорорганічні інсектициди та бойові отруйні речовини.

Металоорганічні сполуки. Одержання магнійорганічних сполук. Реактиви Гриньяра. Умови утворення, вплив будови галогенопохідних (природи галогену та будови зв'язаного з ним радикала). Розчинники для одержання магнійорганічних сполук, їхній вплив на перебіг реакцій, побічні процеси, активуюча дія йоду в реакціях магнію з галогенами. Сучасні уявлення про будову магнійорганічних сполук.

Магнійорганічні сполуки як основи: реакції з сполуками, які містять рухливий атом водню. Нуклеофільні властивості магнійорганічних сполук - взаємодія з галогенами, киснем, діоксидом вуглецю та сірки. Використання магнійорганічних сполук для синтезу вуглеводнів, галогенопохідних, спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових і сульфінних кислот.

Цинкорганічні сполуки. Порівняльна характеристика їхнього синтезу та реакційної здатності з магнійорганічними сполуками. Застосування цинкорганічних сполук для синтезу ефірів α -оксикислот та ненасичених кислот (реакція Реформатського).

Методи синтезу літійорганічних сполук, та використання їх для одержання спиртів, карбонових кислот. Порівняння з магнійорганічними сполуками.

Натрійорганічні сполуки. Натрій-алкани. Використання в органічному синтезі.

Органічні сполуки алюмінію, їх одержання за Ціглером, використання в синтезі та як каталізаторів полімеризації.

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

Арени, їх класифікація. **Бензол** і його гомологи. Номенклатура й ізомерія. Джерела ароматичних вуглеводнів: кам'яне вугілля (коксування), нафта (перегонка, ароматизація, риформінг), ацетилен та ефірні масла, Формула Кекуле для бензолу. Електронна будова, Квантовохімічний опис молекули бензолу: метод валентних зв'язків (резонанс).

Схема молекулярних орбіталей та їх побудова для ароматичних та неароматичних систем. Ароматичність та антиароматичність, Правило Гюккеля.

Емпірична енергія резонансу. Спряження та енергія делокалізації молекули бензолу. Особливості бензолу: відносна стабільність до окиснення, схильність до реакцій заміщення, термохімія гідрування та згоряння бензолу, його утворення в реакціях диспропорціювання циклогексадієну, одержання ароматичних систем піролізом різних класів органічних речовин. Фізичні властивості й основні спектральні характеристики бензолу та його гомологів (УФ-, ІЧ- та ПМР- спектри).

Хімічні властивості аренів. Реакції приєднання до бензолу: каталітичне гідрування, відновлення натрієм в рідкому аміаку до гідробензолу (Берч), галогенування. Реакції окиснення бензолу: каталітичне - до малеїнового ангідриду, біохімічне - до муконової кислоти, озонування.

Розширення бензольного ядра: взаємодія з карбенами (циклогептатрієни), арил- та алкілазидами (азепіни). Ізомеризація бензолу дією УФ-випромінювання. Бензол Дюара, синтез та ізомеризація.

Алкілбензоли. Номенклатура й ізомерія. Промислові та препаративні методи одержання. Реакція Вюрца-Фіттіга. Алкілювання за Фріделем-Крафтсом. Алкілювання галогеналкілами. Вплив природи галогену та будови галоген алкілу. Каталізатори - галогеніди металів, їхня роль і активність. Ізомеризація алкільного радикала у процесі алкілювання. Вплив просторових перешкод і основності ароматичного субстрату на співвідношення утворених ізомерів. Алкілювання алкенами. Роль природи алкену, каталіз галогенідами металів та мінеральними кислотами. Алкілювання оксиранами. Алкілювання спиртами. Вплив будови спирту (алкілюючі агенти). Окиснення алкілбензолів.

Окремі представники аренів: бензол, -толуол, кумол. Ненасичені жирно- ароматичні сполуки: стирол, дивінілбензол, фенілацетилен, толан, стильбен та його заміщені, діарилполієни.

Галогенопохідні ароматичних вуглеводнів. Препаратні та промислові методи одержання. Хлорування, бромовання, фторування та окиснювальне галогенування. Каталізатори галогенування - кислоти Льюїса. Механізм галогенування. Ряд активності каталізаторів - кислот Льюїса. Йод як активатор хлорування, і бромовання аренів. Розчинники, як каталізатори галогенування (діоксан, вода, оцтова кислота). Залежність умов галогенування (природа каталізатора, температура тощо) від будови ароматичної системи. Добування аренгалогенідів розкладом ароматичних солей діазонію. Умови галогенування бензолу в ароматичне ядро і бічний ланцюг. Хлорметилування аренів

Сульфокислоти та їхні похідні. Структура та номенклатура сульфокислот. Сульфування бензолу і його гомологів. Зворотність реакції (причини), побічні процеси. Сульфуючі агенти. Особливості виділення та ідентифікації аренсульфокислот. Нуклеофільне й електрофільне заміщення сульфогрупи, її елімінування (одержання пікринової кислоти через сульфування фенолу), інші шляхи синтетичного використання сульфокислот, десульфування. Сульфохлориди. Амідні сульфокислот. Ефіри сульфокислот. Реакції сульфокислот за участю бензольного ядра. Значення сульфокислот. Хлораміни. Сахарин та інші похідні сульфокислот.

Нітросполуки. Нітрування бензолу, алкілбензолів, галогенбензолів, фенолу, аніліну та інших похідних. Механізм реакції, доказ участі в ній нітроній-катиона. Нітруючі агенти. Орієнтація, побічні реакції. Синтез ди- і тринітробензолів. Нітротолуоли. Тротил. Реакції нуклеофільного заміщення водню в нітробензолах і галогенонітробензолах. Комплекси Мейзенгеймера. Утворення полінітро сполуками комплексів з перенесенням заряду. Нітрування гомологів бензолу у бічному ланцюзі. Таутомерія фенілнітрометану. Перетворення фенілнітрометану.

Аміни. Номенклатура, ізомерія. Одержання ароматичних амінів у промисловості і в лабораторіях. Електронна будова молекули аніліну. Порівняльна характеристика амінів жирного та жирно-ароматичного рядів. Окиснення первинних, вторинних та третинних ароматичних амінів. Моно- і діалкіланіліни. Їхні властивості. Вплив аміногрупи на властивості бензольного ядра. Ароматичні аміни з аміногрупою у бічному ланцюзі. Лікарські препарати на їхній основі (левоміцетин, ефедрин). Сульфанілова кислота. Бензолсульфаміди. Стрептоцид та інші сульфоніламідні як лікарські препарати.

Ароматичні діазосполуки. Реакції діазотування первинних амінів азотистою кислотою. Умови реакції. Механізм. Пряме і зворотне діазотування. Діазотування алкіл нітритами. Інші методи діазотування. Тверді солі діазонію (хлориди та тетрафтороборати, комплекси з хлоридами

металів, сульфокислотами - діазолі). Будова та таутомерія ароматичних солей діазонію: солі діазонію як двоосновні кислоти Льюїса, гідроксиди діазонію.

Феноли. Класифікація. Одноатомні феноли: способи одержання - промислові (із кумолу, арилсульфокислот, галогеноаренів) і лабораторні (окиснення аренів, розклад солей арендіазонію, з ароматичних карбонових кислот). Кисотно-основні властивості фенолів: взаємний вплив гідроксилу й ядра та природи замісників у ядрі. Властивості гідроксиду фенолів: порівняння будови фенолів і спиртів, якісна реакція з хлоридом заліза (III), одержання естерів та етерів. Реакції заміщення в ядрі фенолу. Умови та механізм, нітрування. Вплив нітрогрупи на кислотність фенолу. Дія лугів на нітрофеноли. Пікринова кислота. Сульфування. Галогенування. Феноли та їхні похідні як пестициди. Діоксини. Тетрабромфенол. Дія електрофільних реагентів на 2,4-дизаміщені феноли. О-алкіл- і о-алілфеноли. Стабільність. Ізомеризація. Перегрупування Кляйзена.

Дво- і триатомні феноли. Кето-єнольна таутомерія багатоатомних фенолів. Пірокатехін, способи його синтезу. Синтез резорцину, відновлення його воднем у момент виділення, карбоксилювання феноляту, азоз'єднання. Одержання гідрохінону, пірогалолу та флюороглуцину. Окиснення пірогалолу, використання у газовому аналізі. Фотопроявники.

Ароматичні альдегіди та кетони. Їх класифікація. Способи синтезу ароматичних альдегідів - промислові та лабораторні. Особливі властивості ароматичних альдегідів: автоокиснення, реакція з хлором, реакція Канніццаро, синтез Перкіна, конденсація з фенолами, аміаком, бензоїнова конденсація. Конденсації ароматичних альдегідів з ацетоном, ацетофеноном. Коричний альдегід, халкони. Синтез жирно-ароматичних і ароматичних кетонів ацилюванням за реакцією Фріделя-Крафтса, з нітрилів та інші. Властивості жирно-ароматичних кетонів. Їхня поведінка в умовах альдольно-критонової конденсації, реакція Манніха, галогенування у бічний ланцюг.

Відновлення ацетофенону до етилбензолу, пінакону та вторинного спирту. Оксими ароматичних кетонів і їхня стереохімія. Перегрупування Бекмана.

Властивості ароматичних кетонів: розщеплення лугом, фотозбудження. Бензофенон як промотор реакцій окиснення. Дикетони. Бензоїнове перегрупування. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі альдегідів і кетонів.

Бензохінони. Одержання бензохінонів. Властивості п-бензохінону: одержання моно- і діоксимів, приєднання хлористого водню, бром, аніліну, водню, оцтового ангідриду, синильної кислоти. Реакції хінонів з арендіазонієвими солями. Хінони як окиснювачі (хлораніл). Хінгідрон. Семіхінон як вільний радикал.

Карбонові кислоти. Класифікація. Способи синтезу ароматичних карбонових кислот. Вплив природи і положення замісників па константи дисоціації бензойних кислот. Рівняння Гаммета. Приклади його застосування та обмеження. Властивості бензойної кислоти. Промисловий спосіб одержання хлористого бензоїлу. Одержання та використання пероксиду бензоїлу для ініціювання радикальних реакцій. Надбензойна кислота, застосування для синтезу α- оксидів (оксиранів) із алкенів за Прилежаєвим. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі. Ненасичені жирно-ароматичні кислоти. Корична кислота та синтез. Властивості, застосування. Синтез п-амінобензойної кислоти та її біологічна активність. Антранілова кислота, синтез, її реакції за участю тільки аміногрупи чи тільки карбоксильної групи. Діазотування. Утворення дегідробензолу та ідентифікація його у вигляді триптицену.

Фталеві кислоти та їх одержання. Властивості. Фталевий ангідрид, взаємодія зі спиртами і, зокрема, з гліцерином (гліфталі). Фталіди. Одержання фталіміду. Синтез амінів за Габріелем.

Конденсація фталевого ангідриду з фенолом, резорцином. Фенолфталеїн, флуоресцеїн, еозин, їхні індикаторні властивості. Поліефірні волокна.

Ароматичні карбонові кислоти з карбоксилком у бічному ланцюзі.

БАГАТОЯДЕРНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ ТА ЇХНІ ПОХІДНІ

Багатоядерні ароматичні вуглеводні з неконденсованими ядрами. Дифеніл, сполуки ди- і трифенілметанового ряду. Ізомерія похідних дифенілу (атропізомерія). Методи одержання, властивості. Реакції за участю бензильного ядра і метанового атому вуглецю. Солі трифенілметану (галохромія). Трифенілметильний радикал, катіон і аніон. Причини, які визначають їхню стабільність. Барвники трифенілметанового ряду: основні (парафуксин, малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий) і кислотні (фенолфталеїн, флуоресцин). Зв'язок будови з забарвленням.

Багатоядерні ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами. Ізомерія і номенклатура похідних. Промислові джерела їхнього одержання. Вуглеводні лінійної і анулярної будови. Порівняльна оцінка ароматичного характеру бензолу, нафталіну, антрацену, фенантрени та їхніх енергій делокалізації. Нафталін. Доказ будови. Синтез із сполук ряду бензолу. Реакції електрофільного заміщення і присєднання в ряді нафталіну. Сульфування, нітрування, галогенування та ацилювання нафталіну. Правила орієнтації під час електрофільного заміщення в нафталіні і його похідних. Окиснення та гідрування нафталіну. Синтез нафтолів і нафтиламінів. Значення похідних нафталіну у промисловості. Антрацен і фенантрен. Будова, ізомерія, номенклатура похідних. Методи одержання. Особливості реакцій присєднання, окиснення та відновлення. Антрахінон і фенантрехінон. Дифенова кислота. Алізарин. Протравне фарбування.

Лаки. Природні сполуки з фенантреновим скелетом (стероїди, абієтинова кислота, терпени). Вищі конденсовані системи. Поняття про канцерогенні речовини.

ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Загальна характеристика гетероциклів. Класифікація. Номенклатура. Ароматичні гетероцикли. Характер делокалізації р-електронів у п'яти- та шестичленних гетероциклах, вплив гетероатома. Енергія делокалізації як кількісна характеристика ароматичності гетероциклів. Порівняльна характеристика ароматичності бензолу та гетероциклічних ароматичних сполук. Роль гетероциклів у природі та різних галузях промислового органічного синтезу.

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Порівняльна характеристика. Вплив гетероатома на ароматичність, ненасиченість та ацидофобність. Кислотно-основні перетворення, гідрування та галогенування, окиснення киснем. Озонування піролу і фурану та їх метилзаміщених. Реакції заміщення, гетероатоми як замісники першого роду. Загальні та специфічні методи синтезу фурану, піролу та тіофену. Реакції заміни гетероатома (взаємне перетворення за Юр'євим). Реакції розширення циклів. Механізм.

Фуран. Одержання. Реакції електрофільного заміщення: нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання, меркурування. Реагенти та орієнтація заміщення. Гідрування фурану. Участь в реакції Дільса-Альдера, значення рН середовища. Реакції розмикання фуранового циклу. Фурфурол: одержання та реакційна здатність. Синтези на основі фурфуролу. Пірослизева кислота. Відсутність ацидофобності заміщених фурану (фурфуролу, нітрофурфуролу, галогенофуранів, пірослизевої кислоти та інших). Синтези на основі фурфуролу. Конденсація фурфуролу з ацетоном і синтез високомолекулярних сполук. Арилфурфуроли. Синтез. Властивості.

Пірол. Одержання. Реакції електрофільного заміщення. Кислотні властивості піролу: пірол калій та піролмагнійгалогеніди, порівняння їхніх властивостей з фенолятами. Конденсація піролу з формальдегідом та мурашиною кислотою. Дипірилметан і пірометан. Гідровані піроли: піролідин та піроліни. Властивості піролідину. Вінілпіролідин, полівінілпіролідин, найлон-4. Синтез та ароматичність порфірину. Будова і біохімічна роль гемоглобіну, хлорофілу та вітаміну В₁₂.

Тіофен. Одержання тіофену та його похідних. Особливі методи. Властивості як ароматичної системи. Спорідненість з бензолом. Виділення тіофену з коксохімічного бензолу. Взаємодія тіофену з ізатином. Гідрування, меркурування тіофену. Тіофенове ядро в природних сполуках. Бромовання α -метилтіофену на світлі та в гетеролітичних умовах. Інші реакції тіофену.

П'ятичленні гетероцикли конденсовані з ароматичним ядром. Індол, тіонафтен, кумарин, карбазол. Синтез індолу та його похідних за реакцією Фішера і циклізацією α -амінопохідних бензолу. Реакції електрофільного заміщення в молекулі індолу, орієнтація заміщення (порівняння з піролом). Протонна рухливість (кислотність) гідрогену NH-групи (індолілмагнійгалогеніди, індолілнатрій, індолілкалій та їхні реакції). Кисневмісні похідні індолу: оксиіндол, індоксил, ізатин. Їхня кето-енольна та лактим-лактамна таутомерія. Індолілоцтова кислота (гетероауксин). Індиго. Індекани. Знаходження у природі. Промислові методи синтезу індиго. Сучасні дані про будову індиго. Кубове фарбування індигоїдними барвниками. Індигокармін, диброміндиго - античний пурпур. Тіоіндиго. Хромофорні й ауксохромні групи барвників ряду індиго.

П'ятичленні гетероцикли з кількома гетероатомами. Класифікація. Методи синтезу та властивості. Кислотно-основні властивості. Реакції електрофільного заміщення. Фенілметилпіразолон та його використання у синтезі лікарських препаратів і барвників. Антипін, амідопін, анальгін. Похідні імідазолу: гістидин, гістамін. Поняття про триазоли і тетразоли.

Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин. Піридинові основи з кам'яновугільної смоли. Синтетичні методи одержання піридину та його найпростіших похідних. Будова піридину та вплив його гетероатома на розподіл електронної густини в ядрі. Основність та нуклеофільність піридину. Реакції електрофільного заміщення: нітрування, сульфування та бромовання. Порівняння з нітробензолом. Нуклеофільне заміщення при взаємодії піридину з амідом натрію, їдким калі, феніллітієм. Реакції з мінеральними кислотами, алкілгалогенідами. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом, конденсовані з бензольним ядром.

Хінолін і його похідні. Синтез за Скраупом та Дебнером-Міллером. Властивості: реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення, утворення четвертинних солей. Відношення хіноліну до окиснювачів та відновників. Синтез заміщених похідних у бензольному та піридиновому ядрах хіноліну. Конденсація хінальдину і лепідину з карбонільними сполуками. 8-Оксихінолін, одержання та використання в аналітичній хімії. Хінолінове ядро у складі лікарських препаратів та в алкалоїдах. Ізохінолін, акридин. Одержання, властивості, застосування.

Шестичленні гетероцикли з кількома гетероатомами.

Діазини. Піразин, піримідин та піридазин. Методи одержання, будова та властивості. Реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення, утворення солей. Властивості похідних. Таутомерія окси- та амінопохідних. Роль піримідинових основ у природі. Урацил, тимін, цитозин - компоненти нуклеїнових кислот. Синтез урацилу з яблучної кислоти, перехід від урацилу до цитозину. Таутомерія цитозину. Сульфодимезин. Вітамін В₁.

Пурин. Будова, номенклатура похідних. Пуринові кислоти та їх роль у природі. Сечова кислота, її синтез, одержання з неї аденіну, гуаніну, ксантину, гіпоксантину.

НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

Поняття про нуклеозиди і нуклеотиди. Рибо- і дезоксирибонуклеїнові кислоти (РНК, ДНК). Компоненти нуклеїнових кислот. Уявлення про вторинну структуру ДНК та механізм передачі спадковості.

ВАЖЛИВІ ПРИРОДНІ СПОЛУКИ

Поняття про алкалоїди, вітаміни, антибіотики. Загальні уявлення про хімічну будову, виділення з природних об'єктів та синтез. Біологічна дія та шляхи використання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974., 1132 с.
2. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1969, Т. 1, 664 с.; 1970., Т.2, 842 с.
3. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1, 842 с.; 1978, Т. 2., 888 с.
4. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1, 678 с.; 1981, Т. 2. - 651 с.
5. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высш. Школа, 1990. - 752 с.
6. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. - Т.1. - 381 с., Т. 2. - 504 с., Т. 3. - 459 с., Т. 4. – 486 с.
7. Домбровский А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. К.: Вища школа. - 1992. - 504 с.
8. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа. - 1973. - 624 с.
9. Агономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия. - 1990. - 560 с.
10. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия. - 1979. - 832 с.
11. Бенкс Дж. Названия органических соединений. М.: Химия. - 1980. - 224 с.
12. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия. - 1976. - 695 с.
13. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия. - 1979. - 319 с.
14. Яновська Л.А. Современная теоретическая органическая химия. М.: Химия-1984. - 350 с.
15. Ластухін Ю.О. Воронов С.А. Органічна хімія. - Львів: Центр Європи, 2001.- 864 с.
16. Чирва В.Я., Ярмолук С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія. Київ., 2009.- 996 с.
18. Реутов О.А. Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. - М.: Бином, 2005.