

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Інститут високих технологій

Затверджено
Вченою Радою Інституту високих технологій
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
протокол №9 від 11 березня 2019 р

Голова Вченої Ради Ільченко В. В.

ПРОГРАМИ

**вступних іспитів до аспірантури
зі спеціальності**

102 - хімія

Київ – 2019

Упорядники: 02.00.03 - І.В. Комаров, О.М.Шиванюк, С.В.Рябухін;

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Програма вступного іспиту для підготовки аспірантів складена відповідно до освітньо-наукової програми підготовки докторів філософії за спеціальністю 102 «Хімія» і відображає основні компоненти дисциплін, що входять до загального курсу підготовки хіміків. Метою вступного іспиту є визначення рівня теоретичної та практичної підготовки абітурієнта, визначення відповідності знань, умінь і навичок вимогам навчання в аспірантурі за обраним напрямом підготовки, їх готовності освоїти вибрану програму підготовки, виявити наукові інтереси і потенційні можливості у сфері науково-дослідної роботи. Завдання програми - дати уявлення вступникам до аспірантури про необхідний об'єм і зміст розділів і тем, які необхідні для вивчення і підготовки.

Вступний іспит до аспірантури складається з 2-х етапів. 1-й етап проводиться в письмово-усній формі. Вступнику пропонується 4 запитання в межах наведеної нижче програми, на які він/вона дає письмові відповіді, і потім усно захищає ці відповіді у співбесіді з екзаменаційною комісією. Максимальна кількість балів за 1-й етап -80. Критерії оцінювання:

0-39 балів («незадовільно»): Вступник допускає грубі помилки у володінні навчальним матеріалом, має фрагментарні знання без системного розуміння вивченого, не в змозі робити узагальнення, висновки, адекватно застосовувати теоретичні знання при розв'язанні задач.

40-60 балів («задовільно»): Вступник в цілому володіє основним змістом навчального матеріалу, може застосовувати теоретичні знання при розв'язанні задач, але без глибокого всебічного аналізу, обґрунтування та аргументації, допускаючи при цьому суттєві неточності та помилки; має ускладнення під час виділення суттєвих ознак вивченого, виявлення причинно-наслідкових зв'язків і формулювання узагальнень та висновків. Практичні/розрахункові завдання більш як наполовину вирішені.

60-70 балів («добре»): Вступник достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей, в основному розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, але при аналізі складних питань не вистачає достатньої глибини та аргументації, допускаються окремі несуттєві неточності та незначні помилки. Практичні/розрахункові завдання вирішені більш як на 75 відсотків. Вступник здатен виділяти суттєві ознаки вивченого, виявляти причинно-наслідкові зв'язки, формувати висновки і узагальнення, вільно оперувати фактами та відомостями, але може допускати окремі несуттєві помилки.

70-80 балів («відмінно»): Вступник в повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно самостійно та аргументовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей, глибоко та всебічно розкриває зміст теоретичних питань та практичних/розрахункових завдань, здатен виділяти суттєві ознаки вивченого, виявляти причинно-наслідкові зв'язки, формувати висновки і узагальнення, вільно оперувати фактами та відомостями. Правильно вирішені усі розрахункові/практичні завдання.

2-й етап-презентація **дослідницької пропозиції**, яка оцінюється до 20 балів.

Дослідницька пропозиція – це авторський текст обсягом 4-5 стор., у якому викладено бажану тематику індивідуального дисертаційного дослідження вступника в аспірантуру, обґрунтовується його актуальність, коротко описується стан розробки у вітчизняній та зарубіжній науці; можливі шляхи розв'язання поставлених задач тощо. Дослідницька пропозиція оцінюватиметься за критеріями наукової новизни і оригінальності (60%), суспільно-економічної важливості або перспективності (20%), обґрунтованості та реальності її виконання за наявної матеріально-технічної бази (20%)

Максимальна сумарна кількість балів за вступний іспит (1 та 2 етап) становить 100 балів.

1. Загальні положення

1.1. Предмет органічної хімії. Унікальні властивості Карбону, що є причиною розгляду його сполук в окремій галузі хімії. Різноманітність класів і безмежне число органічних сполук.

Джерела органічної сировини. Методи вилучення, очищення та ідентифікації органічних сполук. Принципи кількісного елементного аналізу, визначення молекулярної формули сполуку.

Органічні речовини і життя. Значення органічних речовин у практичній діяльності людини.

1.2. Основні поняття органічної хімії. Гомологічні ряди. Формування та основні положення теорії будови органічних сполук. Валентність і координаційне число. Основні типи структурних фрагментів органічних молекул: прості й кратні зв'язки, карбонові ланцюги і цикли, радикали та функціональні групи. Ряди і класи органічних сполук.

Типи хімічних формул: емпіричні, структурні, скорочені, бруто-формули, формули просторової будови. Структурні формули як засіб відображення будови органічних сполук. Структурна ізомерія та її різновиди. Просторова ізомерія. Молекулярні моделі. Комп'ютерні програми для візуалізації хімічних структур (*PCMODEL, HyperChem*).

Номенклатура в органічній хімії як засіб позначення хімічних сполук і реакцій. Номенклатура тривіальна, замісна, радикально-функціональна, систематична (номенклатура IUPAC). Значення теорії будови для розвитку органічного синтезу. Комп'ютерні програми для побудови систематичних назв органічних сполук (*AUTONOM, NAME*).

1.3. Електронні уявлення в органічній хімії. Прояв характеристичності та адитивності властивостей атомів і зв'язків. Атомні орбіталі. Гібридні атомні й молекулярні орбіталі. Взаємний вплив атомів у молекулі. Кон'югація (спряження) як взаємодія зв'язків і атомів. Основні поняття електронної і просторової будови молекул. Хімічний зв'язок як прояв єдиної взаємодії атомів у молекулі. Перекривання орбіталей. Довжина та направленість зв'язку. Наближені математичні методи оцінки електронної будови молекул. "метод молекулярних орбіталей (МО ЛКАО), метод валентних зв'язків (ВЗ), теорія резонансу тощо. Молекулярні орбіталі, способи їх зображення: *s*- і *p*-зв'язки; локалізовані й делокалізовані МО.

Дві групи характеристик електронної будови: енергетичні та зв'язані з розподілом електронної густини. Енергетичні характеристики: енергія зв'язку, потенціал іонізації, спорідненість до електрона, енергія граничних МО, повна енергія утворення молекули, потенціальна поверхня молекули. Характеристики, пов'язані з розподілом електронної густини: полярність зв'язку, ефективний заряд на атомі, дипольний момент окремих зв'язків і молекули в цілому, спінова густина. Індуктивний і мезомерний ефекти, способи їх позначення. Теорія резонансу як важливий етап у формуванні теоретичних уявлень в органічній хімії. Енергія резонансу.

1.4. Будова і реакційна здатність органічних сполук. Хімічна рівновага. Проміжні частинки, перехідний стан (активований комплекс) і механізм реакції. Класифікація реакцій за їх наслідком (заміщення, приєднання, елімінування, перегрупування), за типом розриву зв'язку (гомолітичні й гетеролітичні реакції), за природою реагентів (електрофільні, нуклеофільні, радикальні), за числом молекул на стадії, що визначає швидкість реакції (мономолекулярні, біномолекулярні). Кінетичний і термодинамічний контроль. Орбітальний і зарядний контроль. Електрофільні, нуклеофільні та радикальні реагенти. Гомогенний, гетерогенний і міжфазовий катализ. Статичний і динамічний підходи у вивченні електронної будови та реакційної здатності молекул. Статичний підхід: індекси реакційної здатності, ефективний заряд, вільна валентність, енергія граничних МО; молекулярні діаграми. Динамічний підхід: урахування реагентів (реагенту, субстрату, середовища) та їх взаємного впливу; енергетичний профіль реакції; енергетичний бар'єр реакції, енергія активації, енергія перехідного стану, тепловий ефект реакції.

1.5. Фізичні й фізико-хімічні методи дослідження в органічній хімії. Коливальна

спектроскопія: природа ІЧ спектрів, групові характеристичні частоти. Електронна спектроскопія: природа спектрів, типи переходів, поняття про хромофори й ауксохроми. Спектри протонного магнітного резонансу: їхня природа, основні характеристики (хімічне зміщення, інтенсивність, мультиплетність сигналів), зв'язок із будовою молекул. Мас-спектрометрія: основні принципи, види органічних іонів, молекулярний іон, ізотопний склад спектрів. Поняття про метод дипольних моментів. Хроматографія як метод аналізу та очищення органічних сполук.

1.6. Найважливіші джерела інформації про органічні сполуки і органічні реакції. Довідник Бейльштейна, "Словарь органических соединений", довідники з фізичних і хімічних властивостей органічних сполук. Показчики синтезів і збірники препаративних методик. Оглядова література з органічних реакцій і спектральних характеристик органічних сполук. Наукові журнали з хімії. Реферативні журнали: "Реферативный журнал "Химия"" (РЖХим), "Chemical Abstracts" (США), "Chemisches Zentralblatt" (Німеччина). Інформаційні служби і банки даних. Використання комп'ютерів для збереження і пошуку хімічної інформації.

1.7. Органічний синтез: мета, планування і шляхи реалізації.

Мета:

♦ одержання відомих речовин з практично корисними властивостями (барвники, ліки, парфуми, харчові добавки, інсектициди, гербіциди, репеленти, атрактанти, рідкі кристали, мономери, реактиви, розчинники тощо);

♦ синтез аналогів природних речовин з вищою ефективністю дії;

♦ встановлення в ряду аналогів зв'язку хімічної будови з фізичними і хімічними властивостями та фізіологічною дією, прогнозований синтез нових структур з наперед заданими властивостями;

♦ зустрічний синтез для доказу структур невідомих сполук;

♦ розуміння причин аномалій, що виникають при проведенні запланованих реакцій;

♦ створення ключових, проблемних структур;

♦ планомірне заповнення банку структур.

Стратегія і логіка органічного синтезу:

♦ синтез за літературними даними;

♦ синтез за аналогією.

Планування ланцюга перетворень:

♦ евристичний підхід;

♦ формально-логічний підхід.

Практична реалізація плану синтезу, поняття синтону:

♦ створення карбонового скелету;

♦ введення функціональних груп;

♦ активізація реакційних центрів і захист функціональних груп;

♦ взаємоперетворення функцій, класи еквівалентності функціональних груп за Тернером і Корі;

♦ забезпечення потрібної стереохімії цільового продукту;

♦ конструктивні зв'язки й трансформація цільової сполуки;

♦ лінійний і конвергентний шляхи синтезу. Побудова дерева синтезу;

♦ комп'ютерний синтез.

Оптимізація і практична реалізація плану синтезу. Суб'єктивні критерії вибору схеми:

♦ доступність, індивідуальність і належна реакційна здатність вихідних і проміжних речовин, наявність апаратури, економічні аргументи,

♦ витрати часу і реагентів (кількість стадій - довжина схеми, виходи на стадіях, відтворюваність стадій - фактор ризику,

♦ урахування небезпечних властивостей реагентів (токсичність, вогне- і вибухонебезпечність).

Об'єктивні критерії:

♦ належна реакційна здатність вихідних і проміжних речовин;

♦ можливість побічних процесів;

- ◆ урахування впливу наявних функціональних груп,
- ◆ термодинамічна можливість процесу (подолання енергетичного бар'єра), виконання правил збереження орбітальної симетрії (Вудварда - Хофмана).] Органічний синтез: наука і мистецтво.

2, Вуглеводні

2.1. Алкани. Гомологічний ряд, номенклатура та ізомерія алканів, алкільні радикали. Природні джерела. Нафта, газ та їх переробка. Електронна й просторова будова алканів, довжини зв'язків і валентні кути. Поворотна ізомерія, конформації та їхні відносні енергії, формули Ньюмена. Бар'єр обертання. Фізичні властивості алканів і їх залежність від довжини карбонового ланцюга й ступеня його розгалуженості. Теплота утворення. Енергія атомізації. Спектральні характеристики алканів: спектри УФ, ПМР та ^{13}C -ЯМР.

Методи синтезу: гідрування ненасичених вуглеводнів, відновлення різних класів органічних сполук, реакція Вюрца, декарбок-силювання і електроліз солей карбонових кислот (анодна реакція Кольбе), гідроліз магній- і літійорганічних сполук.

Хімічні властивості алканів. Гомолітичний тип розриву зв'язку. Вільні радикали, якісне трактування їхньої електронної будови; фактори, що визначають відносну стабільність вільних радикалів. Первинний, вторинний, третинний радикали. Загальні уявлення про механізм ланцюгових вільнорадикальних реакцій заміщення в алканах: галогенування, сульфохлорування, нітрування. Окиснення, дегідрування, крекінг, піроліз алканів. [Гетеролітичний тип розриву зв'язків в алканах. Карбокатиони, їх електронна будова і фактори, що визначають відносну стабільність, основні шляхи перетворення карбокатионів. Реакції алканів в надкислих системах]. Сполуки включення (клатрати). Біологічно активні алкани. Поняття про феромони комах. Основні шляхи використання алканів: моторне паливо, пальне, розчинники в органічному синтезі.

2.2. Циклоалкани. Класифікація і номенклатура, структурна ізомерія. Методи синтезу насичених циклів: з дигалогенатканів за реакцією Вюрца, взаємодія діазометану з алкенами, синтези на основі маленового естеру та похідних дикарбонових кислот, діє новий синтез. Гідрування ароматичних вуглеводнів. [Розширення

і звуження циклів (Дем'янов)]. Просторова будова циклоалканів. Конформації циклогексану та його похідних: крісло, човен (ванна), твіст-форма; екваторіальні й аксіальні зв'язки, геометрична ізомерія похідних циклогексану. Особливості просторової і електронної будови циклопропанового кільця. [Поняття про просторову будову інших циклоалканів.] Відносна стійкість циклів заданими теплот згоряння і взаємоперетворень циклів різних розмірів, її аналіз на підставі уявлень про різні типи напруг. Хімічні властивості циклобутану, циклопентану і циклогексану. Особливі властивості циклопропану. Використання циклопропану в медицині. [Загальні уявлення про середні цикли і макроцикли. Трансанулярні реакції.]

2.2.1. [Поліциклічні насичені вуглеводні. Номенклатура і типи біциклічних систем: сполуки з ізольованими циклами, спірани, конденсовані й місткові системи. Декаліни та їхня просторова будова. Уявлення про природні моно- і поліциклічні системи терпенів і стероїдів: ментол, борнеол, камфора, холестерин. Рідкі кристали. Статеві гормони. Каркасні сполуки: тетраедран, кубан, адамантан, додекаедран, футболан.]

2.3. Алкени. Номенклатура, 2,,*E*-(*цис*-, *транс*-) ізомерія. Електронна будова і геометрична ізомерія алкенів. Фізичні властивості і спектральні характеристики алкенів: спектри ПМР і ^{13}C -ЯМР, розпізнавання геометричних ізомерів за спектрами.

Способи утворення подвійного зв'язку: дегідрування алканів, часткове гідрування алкінів, дегідрогалогенування і правило Зайцева, дегалогенування, дегідратация спиртів, термічний розклад четвертинних амонієвих основ (реакція Гофмана) та оксидів амінів (реакція Коупа), перетворення карбонільної групи на

групу $C=C$ (реакція Віттіга).

Поняття про механізми хімічних перетворень алкенів. Гідрування в присутності каталізаторів (Сабатьє, Сандеран), гомогенне гідрування. Приєднання електрофільних реагентів до зв'язку $C=C$: кислот, галогеноводнів, води, галогенів. Правило Марковникова та його інтерпретація. Обернення орієнтації приєднання бромово-дшс (за Карашем) як наслідок зміни механізму реакції (пе-роксидний ефект). Приєднання галогенів: утворення галонієвих йонів. Стереохімія електрофільного приєднання. Радикальні реакції алкенів. [Координація алкенів з перехідними металами. Уявлення про природу зв'язку алкен-метал. Основні стадії реакції каталітичного гідрування. Прояв відносної стабільності структурних і геометричних ізомерів алкенів. Оксосинтез. Приєднання карбенів.] Гідроборування (реакція Брауна) і його використання для одержання продуктів гідрування і гідратації зв'язку $C=C$. Окисні перетворення алкенів: епоксидування (реакції Прилежаєва і Шарплесса), цис- і транс-гідроксилування (реакція Вагнера), розщеплення зв'язку $C=C$, озоноліз. Полімеризація: катіонна, ві-льнорадикальна і координаційна. Теломеризація. Реакції алкенів за алільним положенням: галогенування, окиснення, окисний амоніліз. Алільна я-електронна система, я,я-кон'югація, якісний опис у термінах теорії МО і характер розподілу електронної густини в алільному катіоні, радикалі та аніоні.

2.4. Алкадієни. Номенклатура, класифікація та ізомерія. Електронна будова: кон'югація кратних зв'язків (я,я-кон'югація), уявлення про делокалізовані я-МО кон'югованих дієнів. Найважливіші 1,3-дієни і способи їх одержання за реакціями дегідрування, дегідрохлорування, дегідратації. Хімічні властивості 1,3-дієнів: каталітичне гідрування, електрофільне приєднання галогенів і галогеноводнів; орієнтація в цих реакціях за умов кінетичного й термодинамічного контролю. Дієновий синтез. [Поняття про правила Вудворда - Хоффмана; уявлення про дозволені і заборонені за симетрією реакції циклоприєднання з позицій розгляду граничних МО реагентів.] Полімеризація та циклоолігомеризація 1,3-дієнів.

Різновиди лінійної полімеризації та її технічне значення. Природний і синтетичний каучук. Гутаперча. Синтез 1,3-бутадієну з етилового спирту (Лебедев), ізопрену з ацетону і ацетилену (Фаворський). Вулканізація каучуку. Поняття про ізопреноїди.

Полієни. Каротиноїди. Поліацетилен. Кумулени: електронна і просторова будова. Стереохімія кумуленів.

2.5. Алкіни. Номенклатура та ізомерія алкінів. Опис потрійно го зв'язку виходячи з уявлень про sp-гібридизацію. Фізичні властивості й основні спектральні характеристики алкінів. Способи утворення потрійного зв'язку. Карбідний і піролітичний методи одержання ацетилену.

Хімічні властивості алкінів: каталітичне гідрування, відновлення натрієм у рідкому амоніаку, реакція Кучерова, приєднання спиртів, карбонових кислот, галогеноводнів, ціановодню; реакції Фаворського і Реппе на основі ацетилену. Оксосинтез з використанням алкінів. Нуклеофільне приєднання до потрійного зв'язку. Перетворення ацетилену на вінілацетилен, промислове значення цієї реакції. Циклоолігомеризація алкінів; алкіни як дієнофіли. [Окисні перетворення алкінів. Кислотні властивості термінальних ацетиленів, ацетиленіди металів, реактиви Йоцича. Застосування алкінів і ацетиленідів металів в органічному синтезі. Карбін.] 2.6. Ароматичні вуглеводні (арени). Бензен і його гомологи: толуен, ксилени, кумен; номенклатура, ізомерія. Сучасна символіка бензену та його похідних. Формули Кекуле, Армстронга, Ладенбурга, Дьюара. Фізичні властивості й основні спектральні характеристики бензену та його гомологів. Спектри ПМР та ^{13}C ЯМР, ефект кільцевих я-електронних струмів. Дипольні моменти.

Джерела ароматичних вуглеводнів: кам'яновугільна смола, продукти переробки нафти.

Електронна будова бензенового кільця і хімічні властивості бензену: відносна стійкість до окиснення, схильність до реакцій заміщення, термохімія гідрування і згоряння бензену, його утворення в реакції диспропорціонування циклогексену і циклогекса-дієну ("необоротний каталіз" Зелінського), ізомеризація дьюарівського бензену. Поняття про ароматичність, правило Хюкеля. Не-бензоїдні

ароматичні системи: циклопропенілій- і тропілій-катиони, циклопентадієнілій-аніон, азулен, анулени. Гідрування бензену, відновлення натрієм у рідкому амоніаку до дигідробен-зену (Берч). Реакції ароматичного електрофільного заміщення:

сульфування, нітрування, галогенування, алкілювання, ацилювання. Реакція Фріделя - Крафтса. Значення цих реакцій для переробки ароматичних вуглеводнів, уявлення про їхній механізм та його експериментальне обґрунтування. Синтетичне використання електрофільного ароматичного заміщення. Вплив замісників у бензено-вому кільці на ізомерний склад продуктів і швидкість реакції. Правила орієнтації та їх теоретичне обґрунтування. [Реакції радикального заміщення і приєднання, л-комплексоутворення аренів з перехідними металами.]

2.6.1. Алкілбензени. Способи одержання з використанням реакцій алкілювання і ацилювання бензену, реакція Вюрца - Фіттита. Хімічні властивості. Реакції електрофільного заміщення в бензе-новому кільці й особливості орієнтації в цих реакціях. Протонування поліалкілбензенів, утворення стабільних аренонієвих йонів. Дезалкілювання, диспропорціонування, ізомеризація алкілбензенів. Реакції радикального заміщення в бічному ланцюзі, бензиль-на я-електронна система. Окиснення бічного ланцюга. Стирен, фенілацетилен.

2.6.2. Дифеніл і трифенілметан, їх одержання і властивості. Кислотні властивості вуглеводнів, шкала С-Н кислотності, карба-ніони, їх електронна будова і фактори, що визначають відносну стабільність. Ди- і трифенілметанові барвники. Стилбен, толан.

2.6.3. Дифеніл, способи його одержання, будова. Уявлення про вплив замісників на легкість взаємного обертання і ступінь копланарності бензенових кілець. [Залежність кон'югації π -електронних систем від ступеня копланарності бензенових ядер та її прояв в електронних спектрах похідних дифенілу. Ароматичність дифенілу, реакції електрофільного заміщення, орієнтація в цих реакціях і вплив на неї замісників. Атропоізомерія в ряду дифенілу.]

2.6.4. Нафтален. Джерела нафталену та інших багатоядерних вуглеводнів. Номенклатура та ізомерія похідних нафталену, його електронна будова і ароматичність. Хімічні властивості нафталену: каталітичне гідрування і відновлення натрієм у рідкому амоніаку, окиснення і вплив замісників на напрямок цієї реакції. Реакції електрофільного заміщення; фактори, що впливають на орієнтацію в цих реакціях. Тетралін, декалін.

2.6.5. Антрацен. Номенклатура та ізомерія похідних. Електронна будова і ароматичність, синтез антрацену з сполук бензено-вого ряду. Реакції гідрування, окиснення, електрофільного приєднання і заміщення. [Фотоокиснення і фотодимеризація, Антрацен у дієновому синтезі. Триптицен.]

2.6.6. [Фенантрен. Ізомерія і номенклатура похідних. Електронна будова і ароматичність. Синтез Пшорра. Реакції гідрування, окиснення, електрофільного приєднання і заміщення. Поняття про природні сполуки з ядром фенантрени. Полібензени: пірен, перилен, коронен, геліцени. Бенз[а]пірен: поняття про канцерогенні сполуки. Оптична активність геліценів.] Поняття про фу'ле-рени, нанотрубки та інші наноструктури.

3. Гомофункціональні сполуки

3.1. Елементи стереохімії і оптична ізомерія органічних сполук. Хіральність молекул. Асиметричний атом Карбону. В,Е- і К,8-номенклатури. Проекційні формули. Енантіомери і рацематів. Конфігураційні ряди. Сполуки з двома асиметричними атомами Карбону, діастереомери, *еритро*- і *трео*-форми, *мезо*-форми. Стереохімія циклічних сполук. Кількість стереоізомерів. Способи розділення (розщеплення) рацематів (роботи Пастера). Методи дослідження хіральних сполук. Обернення конфігурації і рацемізація. Зв'язок механізму реакції та стереохімії продуктів на прикладі реакції приєднання до подвійного зв'язку. Поняття про асиметричний синтез. Уявлення про оптичну ізомерію сполук без асиметричних атомів Карбону.

3.2. Галогенопохідні аліфатичних і аlicиклічних вуглеводнів. Фізичні властивості. Моногалогенопохідні аліфатичних вуглеводнів, їх номенклатура та

ізомерія. Будова молекул. Способи утворення зв'язку С-Наї: заміщення атома Гідрогену, реакції приєднання до кратного зв'язку, заміщення гідроксигрупи. Відмітні особливості синтезу і властивостей флуоралканів, Полярність зв'язку С-Наї та її залежність від природи атома галогену. Хімічні властивості моногалогеналканів: нуклеофільне заміщення атомів галогенів і дегідрогалогенування. Уявлення про механізми S_N1 , $E1$, S_N2 , $E2$ як про "ідеалізовані" механізми реакцій нуклеофільного заміщення і елімінування; обґрунтування внесків кожного з них за даними кінетики та стереохімії. Залежність співвідношення продуктів реакції від природи і концентрації нуклеофілу основи, будови галагеналккену, природи розчинника; урахування цих залежностей у плануванні синтезу з використанням хімічних властивостей галогеналканів; нуклеофільність і сольові ефекти. Відхідні групи (групи, що відходять). Амбідентні йони. Комплексо-утворення галогеналканів з йонами металів і з кислотами Льюїса на прикладі реакції Фріделя - Крафтса як спосіб збільшення їхньої електрофільної активності. Відновлення галогеналканів воднем, їх взаємодія з металами: утворення метал органічних сполук, реакція Вюрца.

[Полігалогенопохідні найпростіших вуглеводнів. Способи одержання: хлорування метану, галоформна реакція. Комбінація реакцій галогенування алканів, приєднання галогенів до ненасичених сполук і дегідрогалогенування як загальний підхід до синтезу полігалогеналканів на прикладі похідних етану. Одержання гемінальних дигалогенопохідних з карбонільних сполук і приєднання дигалокарбенів до подвійного зв'язку. Одержання поліфлу-оропохідних метану і етану, фреони. Гексахлороциклогексан.]

Сполуки з підвищеною рухливістю атома галогену. Аліл- і бе-нзилгалогеніди, способи їх одержання та особливості хімічних властивостей. Хлорометилювання ароматичних сполук (реакція Блана). Ди- і трифенілхлорометан. Стабільні вільні радикали і карбокатиони. Бензальхлорид і бензотрихлорид: одержання з толуєну, гідроліз.

Сполуки зі зниженою рухливістю атома галогену. Хлоровініл і хлоропрен. Способи їх одержання, хімічні властивості і застосування. Поліхлоровані й поліфлуоровані похідні етилену, полімери на їх основі. Тефлон.

3.3. Ароматичні галогенопохідні. Способи одержання. Галогенування ароматичних вуглеводнів, синтез із солей діазонію. Реакції, що стосуються зв'язку С-Наї. Особливості перебігу реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі, уявлення про їхній механізм, каталіз, вплив замісників. [Нуклеофільне заміщення з проміжним утворенням аніон-радикалів (δ^- ам 1). Взаємодія арилгалогенідів з металами: одержання металорганічних сполук, синтез алкілароматичних сполук і діарилів. Дегідробензен і механізм кінезаміщення.]

Реакції електрофільного заміщення в ряду ароматичних галогенопохідних. Поняття про індукційний і мезомерний ефекти замісників в ароматичному ряду. Ефекти атомів галогенів як замісників. [Поліхлоропохідні бензену: одержання хлоруванням бензену, взаємодією з нуклеофільними реагентами, основні шляхи застосування. Поліхлоропохідні дифенілу і нафталену, їх технічне значення.]

3.4. Гідроксипохідні вуглеводнів. Одноатомні насичені спирти. Номенклатура, ізомерія, класифікація. Способи утворення спиртової гідроксигрупи: приєднання води до зв'язку С=C, гідроліз зв'язку С-Наї, відновлення карбонільної та естерової груп, синтези з використанням металоорганічних сполук. Промислові способи одержання найпростіших аліфатичних спиртів, циклогексанолу. Електронна природа і полярність зв'язків С-O та O-H, водневий зв'язок та його прояв у спектральних характеристиках і фізичних властивостях спиртів.

Хімічні властивості спиртів: кислотко-основні властивості, заміщення гідроксигрупи при дії сірчаної кислоти, галогеноводнів і галогенангідридів мінеральних кислот, дегідратація; розгляд цих реакцій з позицій загальних уявлень про механізм нуклеофільно-го заміщення і відщеплення в аліфатичному ряду.

Синтез, властивості, синтетичне використання алкілових естерів мінеральних кислот. Диметилсульфат як метилюючий реагент.

Приєднання спиртів до олефінів, ацетиленових сполук, утворення етерів,

взаємодія з карбонільними сполуками, карбоновими кислотами та їхніми похідними. Окиснення і дегідрування спиртів; реакція Опенауера. Основні шляхи застосування спиртів.

Багатоатомні спирти. Гліколі, способи їх одержання, хімічні властивості: окиснення тетраацетатом плюмбуму та йодною кислотою (реакція Малапрада), взаємодія з борною кислотою, перетворення на α -оксиди, дегідратація, пінаколінове перегрупування. Етиленгліколь, його властивості. Ді- та поліетиленгліколі. Гліцерин: методи синтезу, засновані на використанні пропілену; утворення етерів та естерів, комплексів з йонами металів, дегідратація. Застосування гліцерину та його похідних. Пентаеритрит. Ксиліт, сорбіт. Азотні естери багатоатомних спиртів.

Насичені та ароматичні спирти. Правило Ельтекова - Ерлен-мейера. Аліловий спирт. Методи синтезу, хімічні властивості й їхні особливості, пов'язані з алільним положенням гідроксигрупи. Пропаргіловий спирт. Бензиловий спирт, ди- та трифенілкарбіно-ли, методи синтезу й хімічні властивості. Вініловий спирт та його похідні. Вінілацетат і полімери на його основі.

3.5. Гідроксипохідні ароматичних вуглеводнів. Номенклатура. Феноли і нафтоли. Способи введення гідроксигрупи в ароматичне ядро: лужне плавлення солей сульфокислот, гідроліз галогенопохідних, заміна аміногрупи на гідроксигрупу через солі діазонію, куменовий спосіб одержання фенолу (Сергєєв, Удрис).

Хімічні властивості. Причини підвищеної кислотності фенолів порівняно з аліфатичними спиртами; вплив замісників. Утворення фенолятів, етерів і естерів фенолів. Заміщення гідроксигрупи на аміногрупу у 2-Нафтолі (реакція Бухерера). Реакції електрофільного заміщення фенолів: галогенування, сульфування, нітрування, алкілювання. Перегрупування (Фрися) естерів фенолів як спосіб ацилювання по кільцю. Конденсація фенолів з формальдегідом, фенолбформальдегідні смоли. Реакції електрофільного заміщення, характерні для фенолів і фенолятів як ароматичних сполук з підвищеною реакційною здатністю: карбокеїлювання, нітрузування, азосполучення, введення ацильної групи (реакції Гаттер-мана, Геша, Раймера - Тімана, Вільсмайєра - Гаака - Арнольда). Гідрування і окиснення фенолів. Стабільні фенокисьні радикали. Фенольні стабілізатори полімерних матеріалів. Основні шляхи застосування заміщених фенолів.

Багатоатомні феноли. Пірокатехол і гідрохінон: способи одержання, відновні властивості, утворення моно- і діетерів, циклічні етери пірокатехолу. Гідрохінон та інші феноли як проявники фотографічних матеріалів. Уявлення про природні сполуки похідні пірокатехолу. Резорцинол: одержання, реакції, характерні для фенолів, відновлення до дигідрорезорцинолу. [Флороглуцин: одержання, утворення етерів, алкілювання метилиодидом в лужному середовищі, виявлення підвищеної схильності до таутомерного перетворення (реакції з амоніаком і гідроксиламіном). Поняття про льодотворні речовини. Пірогалол.]

3.6. Етери (прості ефіри): Номенклатура, класифікація. Діалкілові етери: способи одержання (реакція Вільямсона), взаємодія з протонними кислотами, кислотами Льюїса, розщеплення, окиснення. Утворення гідропероксидів, їх виявлення і видалення. Циклічні прості етери. Тетрагідрофуран. 1,4-Діоксан. Краун-етери. Комплексоутворення з йонами металів. Застосування в міжфазовому каталізі.

3.7. Оксирани (α -оксиди, епоксиди): одержання, ізомеризація, взаємодія з галогеноводнями, водою, спиртами, етиленгліколем, амоніаком і амінами, магнійорганічними сполуками. Етиленоксид. епіхло^пгідпін. Вінілові етери. Одержання з ацетилену і етилену. Гідроліз і причини більшої легкості його перебігу порівняно з діалкіловими етерами; полімеризація. Алкілові етери фенолів: одержання, розщеплення під дією кислот та його механізм, перегрупування (Кляйзен). Алкоксигрупа як замісник у реакціях ароматичного електрофільного заміщення. Дифеніловий етер: одержання і застосування.

3.8. Вінілові етери. Одержання з ацетилену і етилену. Гідроліз і причини більшої легкості його перебігу порівняно з діалкіловими етерами; полімеризація. Алкілові етери фенолів: одержання, розщеплення під дією кислот та його механізм, перегрупування (Кляйзен). Алкоксигрупа як замісник у реакціях ароматичного

електрофільно-го заміщення. Дифеніловий етер: одержання і застосування.

3.9. Карбонільні сполуки. Будова карбонільної групи. Номенклатура, класифікація карбонільних сполук. Спектральні характеристики. Способи утворення карбонільної групи: окиснення алканів і алкілароматичних вуглеводнів, озоноліз і каталітичне окиснення олефінів, оксосинтез, гідратація алкінів (реакція Кучеро-ва), гідроліз гемінальних дш-алогенопохідних і вінілових етерів, окиснення і дегідрування спиртів, окисне розщеплення гліколів, дія уротропіну на алкілгалогеніди (реакція Соммле). Синтез альдегідів і кетонів з карбонових кислот та їхніх похідних: відновлення хлорангідридів (реакція Розенмунда - Зайцева), відновлення нітрילів, реакції карбонових кислот та їхніх похідних з металоорганічними сполуками, піроліз солей карбонових кислот і його каталітичні варіанти. Синтез макроциклічних кетонів (Ружич-ка). Мускон, цибетон. Одержання ароматичних карбонільних сполук ацшгюванням ароматичних вуглеводнів (реакція Фріделя -Крафтса). Електронна будова групи C=O, розподіл електронної густини та його зв'язок з реакційною здатністю карбонільної групи. Основні спектральні характеристики і фізичні властивості. Хімічні властивості. Порівняння реакційної здатності і шляхів перетворень альдегідів і кетонів. Реакції з гетероатомними нуклеофілами: гідратація, взаємодія зі спиртами (напівацеталі, ацеталі й кеталі), пентахлоридом фосфору, гідрогенсульфітом натрію. Взаємодія з нітрогеновмісними нуклеофілами: утворення оксимів, гідразонів, азинів, заміщених гідразонів і семікарбазонів, взаємодія з вторинними амінами й утворення енамінів, взаємодія з первинними амінами і утворення основ Шиффа, взаємодія з амоніаком (уротропін), реакція Манніха. Взаємодія з C-нуклеофілами: утворення ціангідринів, приєднання магнійорганічних сполук. Кетенольна таутомерія і пов'язані з нею властивості карбонільних сполук: галогенування і галоформне розщеплення, нітрузування, алкілювання. Альдольно-критонова конденсація та її механізм при кислотному і основному каталізі. Конденсація альдегідів і кетонів зі сполуками інших типів, що містять активну метиленову групу (реакція Кневенагеля), Циклоолігомеризація і полімери чаттія альдегідів

Окисно-відновні реакції альдегідів і кетонів. Окиснення альдегідів до карбонових кислот, окиснення кетонів без розриву і з розривом карбон-карбонових зв'язків (правило Попова). Каталітичне гідрування карбонільних сполук, відновлення комплексними гідридами металів, спиртами в присутності алкоголятів алюмінію (рівновага Меєрвейна - Понндорфа - Верлея, реакція Тищенко), амальгамованим цинком і соляною кислотою (реакція Клемменсена), відновлення кетонів металами з утворенням мета-лкетилів і пінаконів. Взаємодія альдегідів, що не енолізуються, з лугами (реакція Канкіццаро), бензоїкова конденсація. Реакції електрофільного заміщення в ароматичних альдегідах і кетонах. Ацетофенон, бензофенон. Нітрогеновмісні похідні карбонільних сполук. Загальні уявлення про схожість електронної будови і хімічних властивостей карбонільної та азометинової групи. Відновлення оксимів, гідразонів, шифових основ, відновне амінування карбонільних сполук. Оксими: геометрична ізомерія, перетворення, що каталізуються кислотами, перегрупування (Бекмана) окси-му ітаклогексанону і його тюмислове значення. Розклад гідоазо-нів, що каталізується основою, як спосіб відновлення карбонільних сполук (реакція Кіжнера - Вольфа). Кислотний гідроліз гід-рогенсульфітних похідних, оксимів, гідразонів, ацеталів і кеталів як метод вилучення і очищення карбонільних сполук.

Дикарбонільні сполуки. Номенклатура і класифікація. Способи одержання, що ґрунтуються на реакціях окиснення, нітрузування і конденсації, а-дикарбонільні сполуки. Гліюксаль, метил-гліюксаль: утворення стійких гідратів; перетворення на гідро-ксікислоти, що каталізуються основами. Реактив Чугаєва і комплекси металів на його основі. Бензил, бензильне перегрупування. Р-дикарбонільні сполуки, кето-енольна таутомерія, алкілювання, утворення хелатних комплексів з йонами металів на прикладі ацетилацетону. [Глуконовий альдегід, у-дикарбонільні сполуки, застосування у синтезі гетероциклічних сполук.]

а,Р-ненасичені альдегіди і кетони. Загальні методи синтезу: окиснення олефінів за алільним положенням і спиртів алільного типу, критонова конденсація карбонільних сполук. Синтез акролеїну дегідратацією гліцерину, і^лсктронна

оудова та зв'язок з реакційною здатністю ос,(3-ненасичених карбонільних сполук. Хімічні властивості. Схожість і відмінність хімічних властивостей ос,Р-кекаскчених альдегідів і кетонів: каталітичне гідрування, відновлення комплексними гідридами металів, спиртами, відновлення металами в присутності джерел протонів. Селективне окиснення альдегідної групи. Реакції приєднання води, спиртів, гало-геноводнів, гідрогенсульфіту натрію, амоніаку й амінів, ціаново-дню, магнієорганічних сполук. Реакції конденсації з С-Н активними сполуками (реакція Міхаеля). Ефект вінілогії та С-Н активність а,Р-ненасичених карбонільних сполук. Халкони. Кетени: методи синтезу, реакції приєднання до кетенів як різновид реакцій ацилювання, димеризація кетенів.

3.10.Хінони. Одержання *o*- і *l*-бензо- і нафтохінонів. Властивості хінонів: одержання моно- і діоксимів, приєднання хлороводню, аніліну, оцтового ангідриду, реакція з дієнами. Зіставлення властивостей хінонів і офненасичених кетонів. Хінгідрон. Поняття про комплекси з переносом заряду (КПЗ). Семіхінони. Поняття про йон-радикали. Антрахінон: одержання, уявлення про властивості і застосування.

3.11.Карбонові кислоти та їхні похідні. Класифікація і номенклатура. Методи одержання: окиснення вуглеводнів, спиртів і альдегідів, синтези з використанням магній- і літійорганічних сполук, оксиду карбону (IV), малонового і ацетооцтового естерів, гідроліз нітрילів і естерів. Синтез оцтової кислоти карбонілюванням метанолу на родієвому каталізаторі. Природні джерела карбонових кислот. Електронна будова карбоксигрупи і карбоксилат-аніона. Фізичні властивості карбонових кислот і їхніх похідних. Водневі зв'язки й утворення димерних асоціатів. Хімічні властивості. Кислотність, її зв'язок з електронною будовою карбонових кислот та їхніх аніонів, залежність від характеру й положення замісників у алкільному ланцюзі або бензеновому ядрі. Поняття про кореляційні рівняння. Константи Гаммета як кількісна характеристика замісників.

Похідні карбонових кислот: солі, естери, галогенангідриди, ангідриди, амідни, гідрази, азиди, гідроксамові кислоти, ортоестери, амідини, нітрили. Уявлення про механізм взаємоперетворень карбонових кислот та їхніх похідних, роль кислотного і основного каталізу на прикладі реакцій естерифікації і омилення. підновлення і галогенування кислот (реакція Гелля — Фольгарда — Зелінського). Вищі карбонові кислоти: маргарінова, пальмітино-ва, стеаринова. Реакції заміщення в бензеновому кільці кислот ароматичного ряду, Уявлення про основні шляхи використання карбонових кислот.

Солі карбонових кислот: реакція декарбоксілювання та її каталітичні варіанти, анодне окиснення карбоксилат-аніонів (реакція Ко-льбе), дія галогенів на аргентумові солі (реакція Бородини - Хунсді-ккера). Практичне застосування солей карбонових кислот. Мила.

Хлорангідриди: реакції з нуклеофілами і використання хлорангідридів як агентів ацилювання, реакція Розенмунда - Зайцева, реакції з магаїорганічними сполуками, Бензоїлхлорид: одержання, реакційна здатність при взаємодії з нуклеофілами, використання як реагента бекзоїлювання.

Естери: каталітичне гідрування, відновлення комплексними гідридами металів, реакція Буво - Блана. Реакції переестерифікації та естерової конденсації (Кляйзен). Уявлення про основні шляхи застосування естерів.

Ангідриди: реакції з нуклеофілами (ацилювання), реакція Перкіна.

Амідни: кислотно-основні властивості, причина зниженої основності і підвищеної кислотності порівняно з амоніаком і амінами, основні шляхи перетворення на аміни (відновлення, реакція Гофмана і споріднені перетворення гідразидів, азидів і гідроксамових кислот), реакція з нітритною кислотою (Буво), уявлення про основні шляхи застосування амідів. Взаємоперетворення амідів і нітрילів.

Нітрили. Властивості нітрילів: каталітичне гідрування, відновлення тетрагідридоалюмінатом (алюмогідридом) літію, реакції з магнійорганічними сполуками.

Амідини: причини підвищеної основності порівняно з аміднами і змінами.

Дикарбонові кислоти. Номенклатура і класифікація. Методи синтезу: окиснення циклоалканів, ациклічних спиртів і кетонів, ароматичних і алкілароматичних

вуглеводнів, гідроліз моно- і динітрилів синтези з використанням малонового й ацетооцтового естерів.

Одержання оксалатної (щавлевої) кислоти з формиату натрію Хімічні властивості. Кислотні властивості та їх залежність від взаємного розташування карбоксильних груп. Утворення похідних по одній і обом карбоксильним групам, змішані похідні. Оксалатна (щавлева) кислота: реакції декарбоксілювання, декарбонілювання. окиснення. Діетилноксалат, реакції естерової конденсації за його участю та їхнє синтетичне застосування.

Малонова кислота: декарбоксілювання і причини підвищеної легкості його перебігу, конденсації з карбонільними сполуками. Властивості малонового естеру та їх синтетичне використання: конденсації з карбонільними сполуками (реакція; Кневенагеля) приєднання до кратного зв'язку, активованого електроноакцепторними замісниками (реакція Міхаеля), утворення, алкілювання та окисна конденсація натрмаяонового естеру, перетворення продуктів цих реакцій на карбонові кислоти (синтези Конрада). Бурштинова (янтарна) і глутарова кислоти: утворення ангідридів, імі-дів. Сукцинімід, його використання в реакції бромовання.

Адипінова кислота та її похідні, їхні властивості й шляхи практичного використання. Сіль АГ.

Фталева кислота та її похідні: фталевий ангідрид і його застосування для синтезу антрахінону та його похідних, триарилме-танових барвників; фталімід і його застосування у синтезі амінів (реакція Габріеля) й антранілової кислоти; естери та їхнє практичне застосування. Репеленти, пластифікатори. Терепталева кислота, диметилтерепталат і його застосування.

3.12.Похідні вугільної кислоти: фосген, сечовина та її похідні, естери вугільної кислоти, ізоціанати, уретани, семікарбазид, ксантогенати. Гуанідин, причини високої основності. Шляхи практичного застосування похідних вугільної кислоти.

3.13.Ненасичені монокарбонові кислоти. Класифікація. Методи одержання α ,(β -ненасичених карбонових кислот. Електронна будова, взаємний вплив групи COOH і зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Приєднання води, аміаку, галогеноводнів, причини орієнтації, що спостерігається в цих реакціях. Методи одержання і шляхи використання акрилової, метакрилової кислот і їх похідних. Плексиглас. Природні джерела й практичне значення олеїнової, лінолевої, ліноленої, арахідонової кислот. Поняття про простагландини та ейко-заноїди. Ліпіди, жири. Оліфа та інші олії, що висихають.

3.14.Ненасичені дикарбонові кислоти. Способи одержання малеїнової кислоти та її ангідриду. Стереοізомерія і взаємоперетворення малеїнової та фумарової кислот, виявлення стереοізомерії у відмінностях між їхніми хімічними властивостями у просторовій будові продуктів їхніх реакцій, що відбуваються по зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Ацетил-єндикарбонова кислота як дієнофіл у реакції Дільса - Альдера.

3.15.Нітросполуки. Номенклатура і класифікація. Способи одержання нітросполук: нітрування алканів (реакція Коновалова), обмін атома галогену на нітрогрупу, окиснення амінів, синтез ароматичних сполук з амінів через солі діазокію. Електронна будова нітрогруп та її електроноакцепторний характер. Хімічні властивості. Каталітичне гідрування, відновлення в кислому, нейтральному, лужному середовищі. $\text{C}-\text{N}$ кислотність і пов'язані з нею властивості аліфатичних нітросполук: галогенування, нітро-зування та його використання для ідентифікації нітросполук, що відрізняються будовою алкільного радикалу, конденсація з карбонільними сполуками і приєднання до зв'язку $\text{C}=\text{C}$, активованого електроноакцепторними замісниками. Таутомерія нітросполук і реакції *аци-форми*: гідроліз, перегрупування на гідроксамові кислоти. Синтез гідроксиламіну з дияїтроестану (Бамбергер). [Нітрооцтовий естер та його застосування у синтезі амінокислот]. Властивості ароматичних нітросполук. Реакції електрофільного заміщення, вплив нітрогруп на швидкість і орієнтацію. [Радикальне заміщення нітрогруп. Полінітроароматичні сполуки: реакції часткового відновлення; нуклеοфільне заміщення нітрогрупи; утворення комплексів з переносом заряду (пiкрати). Нітропохідні то-луєну: окиснення і вкyтpініньомолекулярне диспропорціювання кiтpотолуєкiв, $\text{C}-\text{N}$ кислотність

фекілнітрометану. Тротил].

Продукти неповного відновлення нітросполук. Нітрозосполуки: таутомерія, димеризація, реакції конденсації. Фенілгідрокси-ламін, азоксибензен та їх перегрупування. Гідразобензен, бензи-динове та семідинове перегрупування (Зінін).

3.16. Аміни. Класифікація, номенклатура. Способи синтезу, засновані на: реакціях нуклеофільного заміщення в галоген, гідрокси- і амінопохідних аліфатичних і ароматичних вуглеводнів; реакціях відновлення нітросполук (реакція Зініна), нітрогековмісних похідних карбонільних сполук і карбонових кислот; перегрупуваннях амідів (реакція Гофмана), азидів (перегрупування Курціуса), гідразидів карбонових кислот і гідроксамових кислот (реакція Лоссена).

Електронна будова аміногрупи, залежність від природи радикалів, зв'язаних з атомом Нітрогену. Просторова будова амінів. Фізичні властивості, їх зв'язок зі здатністю амінів утворювати водневі зв'язки. Найважливіші спектральні характеристики. Хімічні властивості. Основність і кислотність амінів, залежність від природи вуглеводневих радикалів. Взаємодія з електрофільними реагентами: алкілювання, гідроксиалкілювання, ацилювання і його значення в хімії амінів, взаємодія з нітритною кислотою. Окиснення аліфатичних і ароматичних амінів. Основні представники аліфатичних амінів і шляхи їх використання. [Четвертинні амонієві солі: одержання з третинних амінів і галогеналкідів. (Меншут-кін); електронна будова, практичне застосування; каталізатори міжфазового каталізу. Четвертинні амонієві основи і оксиди амінів: реакції розкладу з утворенням олефінів (реакції Гофмана і Коупа). Енаміни. Поліметинові солі.]

Властивості ароматичних амінів: взаємодія з електрофілами. Реакції алкілювання і сульфування ароматичних амінів, сульфаміди-лова кислота і сульфамідні препарати. Ацилювання ароматичних амінів як захисна реакція для наступного проведення реакцій галогенування і нітрування. Нітрузування і діазотування ароматичних амінів. Найважливіші представники ароматичних моно- і діамінів. Основні шляхи їх використання. Синтез гетероциклічних сполук з о-фенілендіаміну і о-амінофенолу.

3.17. Діазо- і азосполуки. Діазотування ароматичних амінів (реакція Грісса). Електронна будова, катіон діазонію як електрофільний реагент. Взаємоперетворення різних форм діазосполук. Реакції солей діазонію, що відбуваються з вилученням азоту, та їх використання для одержання функціональних похідних ароматичних сполук (реакції Зандмейєра, Несмеянова). Реакції солей діазонію, що відбуваються без вилучення азоту. Азосполучення, діазо- і азоскладові, залежність умов проведення азосполучення від природи азоскладової. Синтез, електронна будова і структурні особливості азобарвників. Метилоранж і конго червоний як представники барвників, що застосовуються як індикатори. Відновлення солей діазонію і азосполук. Використання цих реакцій для синтезу похідних гідразину і амінів. Солі діазонію як реагенти арилювання ароматичних сполук. Діазосполуки жирного ряду: діазометан, діазооцтовий естер. Синтези на їх основі.

3.18. Елементарганічні сполуки. Органічні сполуки Сульфуру, зіставлення їх властивостей з властивостями відповідних сполук Оксигену. Тіоспирти, тіоетери, тіокарбонільні сполуки. Сульфо кислоти та їхні функціональні похідні: хлорангідриди, амідни, естери. Синтетичні мийні засоби. Сульфони, сульфоксиди й сульфідни. Диметилсульфоксид як розчинник і як окисник. Реактив Корі (димсилнатрій), Органічні сполуки силіцію, їх використання як захисних груп і для синтезу полімерів. Силіційорганічні еталони в спектроскопії ЯМР. Типи органічних сполук фосфору, їх взаємні переходи. Реакція Арбузова, Фосфорорганічні інсектициди Магній- і літійорганічні сполуки. Способи одержання з галогенопохідних і вуглеводнів, що мають високу С-Н кислотність. Значення розчинника в синтезі реактивів Грін'єра. Природа зв'язку карбон-метал. Хімічні властивості: взаємодія з протонодонорними сполуками, галогенами, киснем, галогенопохідними вуглеводнів, карбонільними сполуками, похідними карбонових кислот, епоксидами і діоксидом карбону. Застосування органічних похідних металів I та II гр\ш; їх використання в органічному синтезі та в синтезі

інших елементорганічних сполук.

Органічні сполуки алюмінію, їх одержання і застосування до синтезу та як каталізаторів полімеризації (Циглер). Металорганічні сполуки перехідних металів. Фероцен. Купруморганичні сполуки в органічному синтезі.

4. Гетерофункціональні сполуки

4.1. Гідроксикислоти. Номенклатура і класифікація. Аліфатичні гідроксикислоти. Загальні методи синтезу, засновані на властивостях ненасичених, галогено-, кето- й амінокарбонових і дикарбонових кислот, багатоатомних спиртів, гідроксиальдегідів і гідроксинітрилів. Синтез Р-гідроксикислот за реакцією Реформатського. Природні джерела й найважливіші представники гідроксикислот. Гліколева, молочна, яблучна, винна, лимонна кислоти. Хімічні властивості. Реакція дегідратації та залежність результату від взаємного розташування карбокси- і гідроксигруп. Уявлення про стереохімію гідроксикислот, реакції з оберненням і збереженням конфігурації хірального центра (Валь-ден). Ароматичні гідроксикислоти: одержання карбоксилюванням фенолятів і нафтолятів за реакцією Кольбе - Шмітта, взаємоперетворення солей гідроксикарбонових кислот і вплив природи катіону лужного металу і температури на напрямок цих реакцій. Одержання етерів та естерів, реакції азосполучення, Саліцилова кислота, аспірин, салол. Шляхи використання гідроксибензойних і нафтойних кислот та їх похідних.

4.2. Альдегідо- і кетокислоти. Номенклатура і класифікація. [Найпростіші с-альдегідо і а-кетокислоти. Одержання з кетонів, карбонових кислот та їх похідних. Хімічні властивості], р-альдегідо-та Р-кетокислоти, специфіка їхніх властивостей. Одержання естерів за реакцією Клайзена. Ацетооцтовий естер, його С-Н кислотність і таутомерія, утворення металічних похідних, їхня будова, двоїста реакційна здатність і застосування в синтезі кетонів і карбонових кислот. [Конденсація з карбонільними сполуками, приєднання до зв'язку С=С, активованому електронноакцепторними замісниками (реакція Міхаеля); синтетичне використання цих реакцій. Взаємодія з гідрогенсульфітом натрію, ціановоднем, гід-роксиламіном і похідними гідразину. Реакція бромовання, нітрузування, азосполучення, ацетилювання, взаємодія з магнійорганічними сполуками і діазометаном.]

4.3. Вуглеводи. Номенклатура і класифікація. Характерні хімічні властивості. Моносахариди. Стереοізомери, конфігураційні ряди. Кільчасто-ланцюгова таутомерія, мутаротація. Реакції, що застосовують для встановлення структурних і стереохімічних характеристик моносахаридів: окиснення і відновлення, ацилювання, алкілювання, утворення фенілгідразонів і озазонів, переходи від нижчих моносахаридів до вищих і навпаки. Ди- і полісахариди; знаходження вуглеводів у природі і шляхи їх використання.

4.4. Амінокислоти. Номенклатура і класифікація. Структурні типи природних амінокислот, стереохімія і конфігураційні ряди. Синтези з альдегідів і кетонів через ціангідрини, з малонового, ацетооцтового і нітрооцтового естерів, галоген- і кетокрбонових кислот. Методи синтезу α-амінокислот, засновані на реакціях ненасичених і дикарбонових кислот. Кислотнo-основні властивості амінокислот і залежність їх від рН середовища. Ізоелектрична точка. Утворення похідних за карбокси- і аміногрупою, бетаїни. Взаємодія з нітритною кислотою. Перетворення, що відбуваються при нагріванні амінокислот, і залежність їх результатів від взаємного розташування двох функціональних груп. Уявлення про пеп-тидний синтез. Капролактам і його технічне значення. Антраніло-ва і я-амінобензойна (ПАБ) кислоти: методи одержання, властивості та шляхи застосування.

[4.5. Білки. Класифікація. Уявлення про методи доказу поліпептидної будови, визначення амінокислотного складу і послідовності амінокислотних фрагментів у поліпептидному ланцюзі. Вторинна структура.]

5- Гетероциклічні спол^бки

5.1. Загальні уявлення і класифікація гетероциклів.

5.2. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом (фуран, тіофен, пірол).

Загальні методи синтезу і взаємоперетворень (Юр'єв). Залежність ступеня ароматичності від природи гетероатома і його вплив на особливості взаємодії гетероциклу з електрофілами. Порівняльна характеристика фізичних і хімічних властивостей фурану, тіофену, піролу та бензену. Реакції гідрування й окиснення. Фурфурол і тіофен-2-альдегід, пірослизова кислота. Кислотні властивості піролу та їх використання в синтезі. Аналогія у властивостях піролу та фенолу. Пірол-2-альдегід і його перетворення на порфін. Пірольний цикл як структурний фрагмент хлорофілу й гемоглобіну. Індол і його похідні. Методи побудови індольного ядра, що ґрунтуються на використанні ароматичних амінів і арилгідразонів (реакція Фішера). Хімічні властивості індолу як аналога піролу. Синтез важливіших похідних. Уявлення про природні сполуки індольного ряду, індиго. Поняття про індигоїдні барвники і кубове фарбування.

5.3.П'ятичленні гетероцикли з атомами Нітрогену, Оксигену і Сульфуру, Піпазол, імідазоль, триазоль, тетразол; оксазол, тіазоль; найважливіші методи синтезу, уявлення про електронну будову, ароматичність і хімічні властивості.

5.4.Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин та його гомологи. Номенклатура та ізомерія похідних. Ароматичність і основність піридинового циклу. Виявлення нуклеофільних властивостей: реакції з електрофілами за атомом Нітрогену і утворення №-оксиду. Відношення піридину та його гомологів до окисників. Гідрування піридинового ядра. Вплив гетероатома на реакційну здатність піридинового циклу в цілому і його окремих положень. Аналогія в хімічних властивостях піридину і нітробен-зену. Реакції електрофільного заміщення в ядрі піридину та його Ч-оксиду. Реакції нуклеофільного заміщення Гідрогену (реакція Чичибабіна) і атомів галогену. Активність метальної групи залежно від її розташування у піридиновому ядрі. Вплив положення функціональної групи в кільці на властивості гідрокси- і амінопі-ридинів, таутомерія гідроксипіридинів. Солі піридинію, розщеплення піридинового циклу. Хінолін і його найпростіші похідні. Методи побудови хінолінового ядра, засновані на реакціях аніліну з гліцерином і карбонільними сполуками (синтези Скраупа і Дебнера — Міллера). Окиснення хіноліну. Схожість і відмінність хімічних властивостей піридину і хінолін". Ізохінолін. Уявлення про природні сполуки, лікарські засоби і барвники - похідні піридину.

5.5. Шестичленні нітрогенові гетероцикли з двома гетероатомами. Піримідин. Способи побудови піримідинового ядра, засновані на взаємодії сечовини та її похідних з малоновим естером, естерами Р-альдегідо- і (3-кетокислот. Схожість і відмінність хімічних властивостей піридину і піримідину. Урацил, цитозин, тимін. Пури́н як конденсована система імідазолу і піримідину. Кофеїн, сечова кислота. Уявлення про нуклеотиди і нуклеїнові кислоти.

Список літератури

Основної

МарчДж. Органическая химия : В 4 т. - М., 1985.

Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. - М., 1974.

Нейланд О.Я. Органическая химия. - М., 1990.

Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии : В 2 т. -М., 1978.

ТернейА. Современная органическая химия : В 2 т. - М., 1981.

Додаткової

Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез. -М., 1987.

Вацуру К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. -М., 1976.

Ласло П, Логика органического синтеза : В 2 т. - М., 1998.

Мандельштам Т.В. Стратегия и тактика органического синте за.-Л., 1989.

Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии : В2кн.-М., 1974.

Потапов В.М. Стереохимия. --М., 1978.

Потапов В.М., Кочетова З.К. Химическая информация. Где и как искать химику нужные сведения. - М., 1988.

СайксП. Механизм реакций в органической химии. - М., 1977.

Салем Л. Электронь в химических реакциях. - М., 1985.

ТитцеЛ., Айхер Т. Препаративная органическая химия. -М., 1999,

Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза : В 7 т. -М., 1970-1978.
Яновская Л.А. Современне теоретические основы органической химии. - М., 1978.