

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. Е. ЕВСЕВЬЕВА»**

**«УТВЕРЖДАЮ»**  
Проректор по научной работе  
 Т. И. Шукшина  
«» 2022 г.

**ПРОГРАММА  
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ**

**Научная специальность – 1.4.3. Органическая химия**

Саранск 2022

Программа подготовлена в соответствии с федеральными государственными требованиями, утвержденными приказом Минобрнауки России от 30.10.2021 №951 (далее – ФГТ).

Составитель программы:

Ляпина Ольга Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии, технологии и методик обучения.

Программа утверждена на заседании кафедры химии, технологии и методик обучения, протокол № 2 от «09» 09 2022 г.

Зав. кафедрой химии, технологии и методик обучения

«09» 09 2022 г.

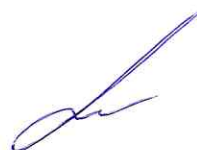


О. А. Ляпина

Программа утверждена на заседании совета естественно-технологического факультета, протокол № 2 от «12» 09 2022 г.

Председатель совета факультета

«12» 09 2022 г.



Т. А. Маскаева

СОГЛАСОВАНО:

Начальник Управления  
научной и инновационной деятельности

«6» 10 2022 г.



П. В. Замкин

## Пояснительная записка

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по научной специальности 1.4.3. Органическая химия разработана в соответствии с Федеральными государственными требованиями по программам как специалитета, так и магистратуры, и дает возможность оценить качество знаний поступающих в аспирантуру по данному профилю.

К освоению данной программы допускаются лица, имеющие высшее образование (уровень специалитет, магистратура).

**Цель вступительного испытания** – определение готовности выпускника (специалиста/магистра) к продолжению обучения в аспирантуре, выявление уровня его профессиональных компетенций, а также степени формирования методического мышления, необходимого для успешной работы в школе и ВУЗе.

### **Основные задачи испытания:**

– выяснить область научно-практических и личных интересов поступающего;

– оценить потенциальные возможности поступающего, обеспечивающие усвоение и развитие компетенций исследователя, преподавателя-исследователя в области органической химии;

– проверить базовые знания по органической химии, предъявляемые к поступающему данной программой.

Поступающий в аспирантуру должен:

#### **знать:**

– основные понятия органической химии;

– принципы классификации и номенклатуры органических соединений;

– типы химических связей, химические особенности различных систем с  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями;

– строение органических соединений, учение о связи строения с реакционной способностью органических соединений;

– основные типы и механизмы органических реакций;

– классификацию, методы синтеза, физические и химические свойства, пути использования важнейших классов органических соединений: углеводов и их галогенпроизводных, серу- и азотсодержащих органических соединений, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, кислот, элементоорганических соединений, гетероциклических соединений, важнейших природных соединений;

#### **уметь:**

– объяснять причины протекания реакций в том или ином направлении с учетом основных теоретических принципах;

– объяснять стереохимическую направленность превращений органических соединений;

– сравнивать реакционную способность органических соединений в реакциях различного типа;

- пользоваться современными физико-химическими методами доказательства строения органических соединений;
- использовать знания, полученные при изучении дисциплины для целей естественно-научного образования и воспитания школьников;
- аргументировать научную позицию при анализе антинаучных утверждений в сфере использования достижений современной науки;

**владеть:**

- навыками грамотной работы с органическими веществами, с учетом техники безопасности;
- понятийно-категориальным аппаратом химических наук; системой знаний о современных проблемах органической химии;
- основами системного подхода к изучаемым и наблюдаемым явлениям;
- системой знаний о связи химических свойств органических соединений;
- строением скелета молекулы и её пространственной организацией;
- химическим научным языком и различными системами номенклатуры;
- различными способами представления химической информации: описательным, географическим, лабораторным.

**Структура и форма вступительного экзамена.**

Вступительный экзамен в аспирантуру проводится в устной форме и предполагает:

- собеседование по вопросам в соответствии с предлагаемой программой;
- собеседование на основе реферата по клеточной биологии.

## **СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ**

### **1. Введение в органическую химию**

#### **1.1. Предмет и задачи органической химии**

Предмет и задачи органической химии. Современные проблемы органической химии. Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

#### **1.2. Строение органических соединений**

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

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы.

Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры. Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Энантиомеры с осью хиральности на примере алленов и дифеновых кислот. Плоскостная хиральность на примере пара-циклофанов.

Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих  $\pi$ -связи. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

### 1.3. Химические реакции органических соединений

Реакции  $\beta$ -элиминирования. Классификация механизмов  $\beta$ -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: син- и анти-процессы. Конкуренция E1 и S<sub>N</sub>1, E2 и S<sub>N</sub>2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о s- и p-комплексах.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции

и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Производные поливалентного иода. Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения.

Механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ ). Примеры  $S_NAr$  реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование  $S_NAr$  реакций в органическом синтезе.

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

$S_{Ar}1$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм  $SRN1$  в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

## **2. Физические методы исследования в органической химии**

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Возможности ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей С-Н, нехарактеристичность колебаний связей С-С; алкены – характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания С=C от различных факторов; алкины, ароматические соединения – характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания С-Н; карбонильные соединения – характеристические частоты, влияние сопряжения связей С=О с другими кратными связями.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развертки и в импульсном режиме. Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Прямое и косвенное спин-спиновое взаимодействие. Релаксация, времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации. Относительные интенсивности сигналов. Шкала химических сдвигов 1H в органических соединениях. Химические сдвиги 13C для органических молекул. Химическая и магнитная эквивалентность ядер, симметрия и хиральность – их проявления в спектрах ЯМР. Выявление гомотопных, энантиотопных и диастереотопных групп по спектрам ЯМР. Динамическая спектроскопия ЯМР. Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей С-С и "частично двойных" связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен.

Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия.

Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

### **3. Получение и свойства углеводородов**

#### **3.1. Алканы**

Природа С-С и С-Н связей,  $sp^3$ -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

Поведение алканов в суперкислой среде, ион метония. Ионные реакции алканов: дейтериевый обмен и галогенирование в суперкислой среде.

### 3.2. Алкены

Природа двойной углерод-углеродной связи,  $sp^2$ -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термолизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев). Методы регио- и стереоселективного создания C=C связи на базе илидов фосфора (методы Виттига и Уэдсворта-Хорнера-Эммонса). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Стереоселективное восстановление алкинов. Восстановление карбонильных соединений по Мак-Мурри.

Гетерогенное гидрирование, катализаторы процесса (металлы, оксиды, смешанные оксиды). Формы катализаторов: мелкодисперсные металлы (черни, катализатор Ренея), коллоидные системы (никель P1 и P2), нанесенные катализаторы. Гидрирование при высоком и низком давлении. Зависимость скорости и стереохимии процесса гидрирования от природы катализатора и строения субстрата. Селективность гидрирования. Понятие о гаптофильности.

Побочные реакции в процессе гидрирования C=C-связей: гидрогенолиз простых связей C-N, C-O, C-Cl. Использование гидрогенолиза в синтетических целях. Каталитические яды.

Гомогенное гидрирование алкенов. Катализаторы и механизм процесса.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты (дисиабил- и тексилбораны, 9-BBN). Обратимость гидроборирования, изомеризация алкильных групп. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп в молекуле.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение.

Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции.

Каталитическая полимеризация алкенов на катализаторах Циглера-Натта.



### 3.3. Алкадиены

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей.  $\pi$ -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам. Особенности химических свойств 1,4-диенов, 1,5-диенов (перегруппировка Коупа).

Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера как одна из “мощных реакций” ([4+2]-циклоприсоединение) для создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. *o*-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция. Катализ в реакции Дильса-Альдера.

Полимеризация алкенов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

Алены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

### 3.4. Алкины

Природа тройной связи, *sp*-гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами (Соногашира).

### 3.5. Арены

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензо-производные. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один  $p$ -электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия.

Ароматические катионы и анионы C3-C9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Берчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

### 3.6. Галогеналканы, нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор.

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в  $S_N1$ - и  $S_N2$ -процессах.

Реакции нуклеофильного замещения  $S_N2$ -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия  $S_N2$ -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в  $S_N2$ -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость  $S_N1$ -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в  $S_N1$ -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Внутримолекулярная радикальная циклизация алкенил- и алкенилгалогенидов под действием трибутиллово-гидрида.

## 4. Кислородсодержащие органические соединения

### 4.1. Спирты и простые эфиры

Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе. Перегруппировка триалкиловых эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфоновых кислот (Арбузов) как последовательность двух реакций нуклеофильного замещения.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Методы Моффетта (дициклогексилкарбодиимид) и Сверна (трифторуксусный ангидрид). Синтез ароматических альдегидов из бензилгалогенидов через четвертичные аммониевые соли (Соммле).

Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидропероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

Синтез краун-эфиров, их применение в органическом синтезе.

Оксираны. Методы их получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

Тиолы. Получение и важнейшие свойства: кислотность, нуклеофильность, отношение к окислителям. Тиоэфиры, получение солей сульфония. Илиды серы и их реакция с альдегидами (Кори-Чайковский).

#### 4.2. Фенолы

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как НО-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и О-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталеины: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид). Превращение аллиловых эфиров фенолов в аллилфенолы как пример термической [3,3]-сигматропной перегруппировки (Кляйзен).

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

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Окисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

Химические свойства хинонов: реакции 1,4-присоединения, взаимодействие с гидросиламином, фотохимическое ацилирование. Хингидрон как пример донорно-акцепторного комплекса.

#### 4.3. Альдегиды и кетоны

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Промышленное получение уксусного альдегида (Вакер-процесс) и формальдегида. Ацилирование и формилирование арендов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации хиральных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алколюлятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов (Сторк) и  $\alpha,\beta$ -непределельных альдегидов и кетонов. Строение енолятов (олигомерные структуры). Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления.

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (О- и С-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между  $a,b$ - и  $b,\gamma$ -енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм и стереохимия реакции. Методы получения илидов фосфора. Реакция Уэдсворта-Хорнера-Эммонса на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальныхдиолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды. Хемоселективность восстановления алкокси-гидридами алюминия. Понятие о супергидридах (гидриды бора): L- и LS-селектриды как стереоселективные восстановители.

Окисление карбонильных соединений. Аутоокисление. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакции.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -енонам (реакция Михаэля).

$\alpha,\beta$ -Непределельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непределельных кетонов по связи C=C.

Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha, \beta$ -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Выбор оптимальной комбинации реагентов. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение  $\beta$ -хлоркетонов и оснований Манниха. Енамины в реакциях аннелирования.

Спиро-аннелирование через эпоксиды (с помощью илидов серы).

#### 4.4. Карбоновые кислоты

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -йодидов по Хунсдиккеру, Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколюлятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алколюлиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммолюлиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетены. Получение, свойства и применение в качестве ацилирующих агентов.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ). Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магний- и литийорганическими соединениями.

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

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Применение триметилхлорсилана. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Двухосновные карбоновые кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилирование малоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Декарбоксилирование производных малнового эфира в присутствии нуклеофильного катализатора (метод Крапчо).

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

$\alpha,\beta$  - Непредельные двухосновные кислоты, методы их синтеза: дегидратация  $\beta$ -гидроксикислот, конденсации Перкина (синтез коричных кислот) и Кневенагеля, реакция Витига. Свойства  $\alpha,\beta$ -непредельные двухосновных кислот: реакции присоединения по двойной связи  $C=C$  (включая реакцию Михаэля), изомеризация малеиновой и фумаровой кислот. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (перманганат).

Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир как диенофилы.

## 5. Азотсодержащие органические соединения

### 5.1. Нитросоединения

Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия).

СН-Кислотность и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины. Нитроновые кислоты и применение их солей в конденсации с альдегидами (Анри). Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

### 5.2. Амины

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциус). Восстановительное аминирование кетонов, в том числе по Лейкарту (взаимодействие кетонов с формиатом аммония).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

### 5.3. Диазосоединения

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

Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор,



бром, иод, и водород. Синтез биариллов по Гомбергу. Синтез металлоорганических соединений (Несмеянов).

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

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

## **6. Циклические органические соединения**

### **6.1. Циклоалканы**

Классификация алициклов. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Конформационная подвижность циклопентана (псевдовращение).

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана (кресловидная и твист-форма). Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана.

Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность: реакции замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация 1,3-бутадиена).

### **6.2. Гетероциклические соединения**

Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр).

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Индол. Синтез производных индола из арилгидразинов и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование, аминометилирование по Манниху. Образование металлических производных

(индол-натрий и индол-магнийгалогениды). Гидроксииндолы в природе. Индиго.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Хинолин как основание. Взаимодействие хинолина с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в хинолине: нитрование, сульфирование и галогенирование.

Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия, гидроксидом калия и фениллитием.

Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и –хинолинов. Протонная подвижность атомов водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и –хинолинов. 2-Метилпиридины и –хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

## 7. Природные органические соединения

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и –фуранозы. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Понятие о циклических олигосахаридах на примере циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов.

Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Терпены, терпеноиды. Понятие об основных этапах биосинтеза. Участие КоА и АТФ.

Стероиды как производные пергидроциклопентанофенантрена. Анδροгены (C19), эстрогены (C18), гормоны коры надпочечников (C21 глюко- и минералокортикоиды). Понятие о различиях в их строении и функции в организме (без точных формул).

## Рекомендуемая литература

### Основная литература

1. Боровлев И. В. Органическая химия: термины и основные реакции. – Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, 359 с.
2. Жукова Н. В. Основы органической химии : учебное пособие / Н. В. Жукова, Е. А. Алямкина, С. А. Ямашкин. – Саранск : МГПИ им. М. Е. Евсевьева, 2012. – 353 с. – ISBN 978-5-8156-0469-8. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/74467>.
3. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – 6-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ, 2014. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996324248.html>
4. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – 6-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ, 2014. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996324255.html>
5. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 3 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – 5-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ, 2014. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996323678.html>
6. Органическая химия: ч. 4 [Электронный ресурс] / Реутов О. А., Курц А. Л., К. П. Бутин. – М. : БИНОМ, 2013. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996322763.html>

### Дополнительная литература

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М. : Мир, 2009.
2. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями: учебник для высшей школы. В 2-х ч., под ред. Н.С. Зефирова. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, ч.1, 255 с., ч. 2, 714 с.
3. Практикум по органической химии, под ред. Н. С. Зефирова: учебник для высшей школы. – Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний., 2010, 568 с.
4. Смит В. А. Основы современного органического синтеза / В. А. Смит, А.Д. Дильман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
5. Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958 – 2008 гг.) / отв. ред. В.Н. Парман. – Новосибирск: Офсет, 2009. – 872 с.
6. Химия ароматических гетероциклических соединений [Электронный ресурс] / М. А. Юровская. – М. : БИНОМ, 2015. – (Учебник для высшей школы). – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996327836.html>
7. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. Часть I [Электронный ресурс] / Ливанцов М. В. – М. : БИНОМ, 2012. –

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996310531.html>

8. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. Часть II [Электронный ресурс] / Ливанцов М. В. – М. : БИНОМ, 2012. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996310548.html>

9. Органическая химия: термины и основные реакции [Электронный ресурс] / Боровлев И. В. – 3-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ, 2015. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996329366.html>

10. Химия. Раздел: Название органических соединений [Электронный ресурс] / Пестряк И. В. – М. : МИСиС, 2015. – <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785876239563.html>

### Электронно-образовательные ресурсы

1. <http://elibrary.ru> (Электронная научная библиотека);
2. <http://pedlib.hut.ru> или <http://pedlib.by.ru> (Педагогическая библиотека);
3. <http://www.gnpbu.ru/> (Научная педагогическая библиотека им. К.Д. Ушинского);
4. <http://www.mpgu.edu/about/biblioteka/> (Библиотека Московского педагогического государственного университета);
5. <https://biblio-online.ru/> (Электронная библиотечная система «Университетская библиотека Онлайн»);
6. <https://biblio-online.ru/> (Электронная библиотечная система «Юрайт»);
7. [http://www.edu.ru/index.php?page\\_id=242](http://www.edu.ru/index.php?page_id=242) (Федеральный портал Российское образование);
8. [www.fipi.ru](http://www.fipi.ru) (Федеральный институт педагогических измерений).

**Примерные вопросы  
вступительного экзамена в аспирантуру  
по научной специальности 1.4.3 Органическая химия**

1. Охарактеризуйте теорию химического строения А. М. Бутлерова. Особенности электронного строения атома углерода. Ионная и ковалентная связи, способы их образования. Типы ковалентных связей. Характеристики химических связей. Относительная электроотрицательность атомов.

2. Опишите основные типы связей в органических соединениях и их характеристики: длина, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации, электроотрицательность, валентные углы. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Классификация реагентов и реакций.

3. Опишите механизмы взаимного влияния атомов. Межмолекулярные электронные взаимодействия. Внутримолекулярные электронные взаимодействия. Индуктивный и мезомерный эффекты. Сопряженные системы особенности строения. Гиперконъюгация. Пространственные эффекты: пространственные затруднения, напряжение, эффект сближения.

4. Охарактеризуйте реакции нуклеофильного замещения. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$  и параллельные реакции отщепления  $E1$  и  $E2$ ,  $E1cB$ . Зависимость протекания реакции по тому или иному механизму от строения углеродного радикала, уходящей группы, действия нуклеофильного реагента и растворителя, Взаимодействие с водой, щелочами, спиртами, аминами, солями кислот и др.

6. Объясните теорию кислот и оснований. Теория Бренстеда-Лоури. Константы ионизации кислот и оснований, понятие о сопряженных кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Понятие о нуклеофильности и основности. «Жесткие» и «мягкие» кислоты и основания, принцип Пирсона, влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений.

7. Опишите структурную и пространственную изомерию. Оптическая изомерия. Работы Л. Пастера, Вант-Гоффа. Асимметрия (хиральность) молекул. Глицериновый альдегид, проекционные свойства. Относительная конфигурация (D и L-ряды), рацематы, физико-химические свойства изомеров. Абсолютная конфигурация. Система Кана-Ингольда-Прелога (R-, S-система), правило старшинства. Соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода.

8. Охарактеризуйте алканы. Номенклатура, изомерия. Способы получения: промышленные и лабораторные (восстановление галогеноалканов, непредельных углеводородов, гидролиз магнийорганических соединений). Реакции Вюрца. Электронное строение алканов. Характеристики связей. Физические свойства.

9. Объясните строение радикалов, их устойчивость. Реакции радикального замещения (SR); их механизм. Реакции галогенирования, сульфирования, сульфохлорирования, сульфоокисления, нитрования,

расщепления. Отдельные представители – метан, этан, вазелин, озокерит, парафин.

10. Охарактеризуйте алкены. Номенклатура, изомерия. Способы получения: крекинг нефти, дегидрогалогенирование галогеноалканов, внутримолекулярная дегидратация спиртов, правило Зайцева (механизм). Гидрирование алкинов, дегалогенирование дигалогеноалканов. Электронное строение, характеристики  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Физические свойства.

11. Опишите химические свойства алкенов. Механизм реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова, перекисный эффект Хараща. Гидрирование алкенов. Реакции галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации, присоединения кислот. Реакции полимеризации, окисления различными окислителями. Анализ алкенов: реакция бромирования, озонлиз. Отдельные представители – этилен, пропилен, бутилен, изобутилен, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.

12. Охарактеризуйте алкадиены. Классификация, номенклатура, изомерия. Сопряженные алкадиены – способы получения, физические свойства. Электронное строение и его особенности. Химические свойства – реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование). Димеризация и полимеризация алкадиенов. Отдельные представители – дивинил, изопрен.

13. Охарактеризуйте алкины. Номенклатура, изомерия. Способы получения: карбидный метод, дегидрирование алканов и алкенов, дегалогенирование тетрагидрогалогеноалканов, дегидрогалогенирование дигалогеноалканов, алкилирование ацетиленовых углеводородов. Электронное строение, характеристика связей.

14. Опишите химические свойства алкинов: кислотность, реакции электрофильного присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование), их механизм. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения (механизм.). Реакция изомеризации Фаворского. Отдельные представители – ацетилен.

15. Охарактеризуйте галогеналканы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Характеристики связи C-Hal. Индукционный эффект галогенов. Физические свойства.

16. Опишите химические свойства галогеналканов – реакции нуклеофильного замещения –  $S_N2$ ,  $S_N1$  (механизмы реакций). Реакции элиминирования –  $E2$ ,  $E1$  (механизмы реакций). Галогеналканы, как алкилирующие реагенты. Отдельные представители – хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, тетрахлорэтилен, фторотан, йодоформ.

17. Охарактеризуйте алогеналкены, галогеналкины. Номенклатура, изомерия, классификация. Способы получения. Электронное строение винил- и аллилгалогенидов. Подвижность галогена у этих типов соединений. Химические свойства. Применение.

18. Охарактеризуйте одноатомные спирты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения – ферментативный гидролиз сахаров, гидролиз галогеноалканов и сложных эфиров, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений. Синтез Гриньяра. Физические свойства. Водородная связь и её влияние на свойства спиртов. Электронное строение, характеристики связей С–О и О–Н. Кислотно-основные свойства спиртов.

19. Опишите химические свойства – образование алколюлятов, взаимодействие спиртов с магниорганическими соединениями. Реакции дегидратации и этерификации. Образование галогеналканов. Окисление спиртов. Отдельные представители – этанол, метанол.

20. Охарактеризуйте непредельные спирты. Номенклатура, изомерия. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Виниловый, аллиловый, пропаргиловый спирты. Их применение. Многоатомные спирты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – гидролиз дигалогеноалканов, реакция Вагнера, гидратация окисей. Химические свойства: кислотность, образование гликолятов, простых и сложных эфиров. Пинаколиновая перегруппировка (механизм). Отдельные представители – этиленгликоль. Глицерин и нитроглицерин – их получение и химические свойства. Образование глицератов, полных и неполных эфиров. Применение.

21. Охарактеризуйте простые эфиры. Номенклатура, изомерия. Способы получения – дегидратация спиртов, алкилирование спиртов – синтез Вильямсона. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства: эфиры как слабые основания – образование оксониевых соединений, реакции расщепления.

22. Охарактеризуйте альдегиды и кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: окисление спиртов, пиролиз карбоновых кислот и их солей, магниорганический синтез, окисление спиртов и алкенов (озонолиз), гидратация алкинов (реакция Кучерова) гидролиз геминальных дигалогеноалканов, оксосинтез. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.

23. Опишите химические свойства: общий механизм реакций нуклеофильного присоединения. Кислотно-основной катализ. Присоединение магниорганических соединений, синильной кислоты, гидросульфита натрия, аминов и их производных (механизмы реакций). Образование полуацеталей, ацеталей, кеталей. Реакции окисления, галоформная реакция. Реакция Кижнера. Реакции конденсации – альдольная, кротоновая, сложноэфирная, Канниццаро (механизмы). Реакция Манниха. Основания Шиффа. Реакции замещения в углеводородном радикале. Отдельные представители: формалин, параформ, уротропин, хлоральгидрат, ацетальдегид, ацетон.

24. Охарактеризуйте ненасыщенные карбонильные соединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Акролеин и метилвинилкетон – получение. Химические свойства. Применение.

25. Охарактеризуйте диальдегиды и диуктоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Глиоксаль, диацетил, ацетилацетон, ацетонилацетон, глутаровый альдегид.

26. Охарактеризуйте одноосновные карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: оксосинтез, окисление алкенов, алкинов, спиртов, альдегидов и кетонов, магнийорганический синтез. Гидролиз, производных карбоновых кислот (механизм), соединений содержащих трихлорметильную группу. Физические свойства. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Водородные связи.

27. Опишите химические свойства. Кислотность. Влияние заместителя на кислотность. Реакции ацилирования Кислотно-основной катализ (механизм), ацилирующие агенты. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры, – их способы получения и химические свойства.

28. Охарактеризуйте непредельные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения, электронное строение, химические свойства. Отдельные представители – акриловая, метакриловая, кротоновая кислоты.

29. Охарактеризуйте двухосновные карбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения – окисление гликолей, гидролиз динитрилов и др. Физические свойства. Химические свойства: образование производных карбоновых кислот. Отношение к нагреванию. Отдельные представители – янтарный ангидрид – его получение и свойства. Малоновый эфир – строение аниона малонового эфира. Синтезы на основе малонового эфира. Малеиновая и фумаровая кислоты. Электронное строение. Кислотность. Химические свойства непредельных дикарбоновых кислот.

30. Охарактеризуйте нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения – реакция Коновалова и др. Электронное строение нитрогруппы. Семиполярная связь. Физические свойства. Химические свойства: восстановление нитрогруппы, взаимодействие со щелочами, азотистой кислотой формальдегидом (механизмы реакций).

31. Охарактеризуйте амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, нитрилов, изонитрилов, амидов. Алкилирование аммиака. Гофмановское расщепление амидов кислот (механизм), синтез Габриэля. Физические свойства. Электронное строение молекул аммиака и аминов. Строение солей аммония. Кислотность и основность аминов, образование водородных связей, влияние природы заместителя на основность. Химические свойства: образование солей, алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой и магнийорганическими соединениями. Качественная реакция на первичные амины.

32. Охарактеризуйте нитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства. Электронное строение. Химические свойства. Восстановление и гидролиз нитрилов (механизм), взаимодействие с



магнийорганическими соединениями. Отдельные представители – ацетонитрил. Изонитрилы. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Электронное строение. Химические свойства. Семиполярная связь. Восстановление и гидролиз изонитрилов, механизм реакции.

33. Охарактеризуйте галогензамещённые карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Химические свойства.

34. Охарактеризуйте гидроксикарбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -гидроксикарбоновых кислот. Химические свойства.

35. Опишите оптическую изомерию. Поляризованный свет, поляриметры. Понятие об асимметрическом атоме углерода. Удельное вращение. Формулы Фишера. Оптические антиподы, диастериомеры. Мезоформа. Рацематы и их разделение. Относительная и абсолютная конфигурации. Вальденовское обращение. Асимметрический синтез. Отдельные представители – яблочная и винные кислоты.

36. Охарактеризуйте альдегидо- и кетокислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Ацетоуксусная кислота. Ацетоуксусный эфир – получение и химические свойства. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Реакции кетонной и енольной формы. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.

37. Охарактеризуйте аминокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия, Способы получения: гидролиз белков, аминирование кислот, восстановление оксимов и гидразонов. Реакция Штреккера–Зелинского, метод Родионова. Кислотно-основные свойства аминокислот. Биполярный ион. Изоэлектрическая точка. Химические свойства: реакции карбоксильной и аминогрупп. Ацилирование по Шоттен–Бауману. Отношение аминокислот к нагреванию. Биологическая роль аминокислот.

38. Охарактеризуйте моносахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Дезокси- и аминосахара. Формулы Фишера, Колли–Толленса, Хеурса. Фуранозный и пиранозный цикл. Полуацетальный гидроксил и его особенности. Аномеры. Мутаротация. Способы получения: фотосинтез, гидролиз полисахаридов, окисление многоатомных спиртов, циангидринный синтез. Химические свойства: окисление и восстановление моносахаридов. Эпимеры. Озаны. Гликозиды. Алкилирование и ацилирование углеводов. Взаимодействие с гидроксилмином, синильной кислотой.

39. Охарактеризуйте олигосахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды, методы получения, химические свойства. Полисахариды. Классификация, номенклатура, изомерия. Отдельные представители: целлюлоза, крахмал, амилоза, амилопектин. Химические свойства.

40. Охарактеризуйте арены. Небензоидные ароматические системы. Классификация, номенклатура, электронное строение, ароматичность, правило Хюккеля. Способы получения и химические свойства бензола и его

гомологов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Энергетическая диаграмма. Механизм ориентирующего влияния заместителей.

41. Охарактеризуйте галогенарены. Классификация, номенклатура, изомерия. Введение галогена в ядро и боковую цепь (механизм). Физические свойства, электронное строение. Подвижность галогена в ароматическом кольце и боковой цепи. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду (механизм). Влияние природы заместителя на подвижность галогена. Химические свойства: реакции электрофильного замещения. Отдельные представители.

42. Охарактеризуйте аренсульфоокислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции сульфирования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: образование солей, реакции замены сульфогруппы. Производные сульфокислот: сульфогалогениды, эфиры, амиды – номенклатура, способы получения и химические свойства.

43. Охарактеризуйте ароматические нитросоединения. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление нитросоединений в различных средах. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Влияние нитрогруппы на реакционную способность.

44. Охарактеризуйте жирноароматические нитросоединения. Номенклатура. Способы получения. Механизм реакции нитрования. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: восстановление, взаимодействие нитросоединений со щелочами.

45. Охарактеризуйте фенолы. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения одноатомных фенолов. Физические свойства, электронное строение. Кислотность фенолов, влияние природы заместителя на кислотность. Химические свойства: реакции алкилирования, ацилирования, нитрования, сульфирования и галогенирования. Качественная реакция на фенольный гидроксил. Отдельные представители. Двух- и трёхатомные фенолы. Номенклатура, изомерия. Способы получения и химические свойства. Отдельные представители.

46. Охарактеризуйте ароматические спирты. Номенклатура, изомерия, способы получения и химические свойства.

47. Охарактеризуйте ароматические амины. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановление нитросоединений, аммонолиз галогенопроизводных, восстановительное аминирование, восстановление нитрилов, гофмановское расщепление амидов кислот. Физические свойства, электронное строение. Основность аминов. Влияние природы заместителя на основность.

48. Опишите химические свойства: алкилирование, ацилирование (механизм), реакции электрофильного замещения и их особенности, взаимодействие с азотистой кислотой. Отдельные представители.

Номенклатура, способы получения и химические свойства ароматических аминов с аминогруппой в боковой цепи.  $\beta$ -Фенилэтиламины, их практическая значимость.

49. Охарактеризуйте диазосоединения. Классификация, номенклатура, изомерия. Электронное строение солей диазония. Реакция диазотирования как метод получения солей диазония, её механизм. Реакции солей диазония с выделением и без выделения азота. Азосоединения. Номенклатура, изомерия. Реакция азосочетания и её механизм. Диазо- и азо- составляющая. Влияние рН среды, стерических факторов, природы заместителя на скорость реакции азосочетания. Восстановление азосоединений. Применение азосоединений в качестве индикаторов. Причины возникновения окраски, хромофорные и ауксохромные группы. Метилоранж.

50. Охарактеризуйте ароматические альдегиды. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: гидролиз дигалогенопроизводных, окисление алкилбензолов, ароматических спиртов, алкенилбензолов, восстановление хлорангидридов ароматических карбоновых кислот (реакция Розенмунда), синтез с участием магнийорганических соединений. Реакции Гаттермана-Коха, Вильсмайера – Хаака и Тимана – Реймера. Физические свойства. Электронное строение карбонильной группы.

51. Опишите химические свойства: Реакции окисления, восстановления, восстановительное аминирование, взаимодействие с реактивом Гриньяра. Образование циангидринов и бисульфитных производных, взаимодействие с аммиаком и производными аммиака. Реакции конденсации и их механизм (Кляйзена, Канниццаро, бензоиновая, Перкина). Реакции бензольного кольца под влиянием карбонильной группы.

52. Охарактеризуйте ароматические кетоны. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: реакции Фриделя-Крафтса (механизм) и Фриса, окисление вторичных ароматических спиртов, гидролиз геминальных дигалогенопроизводных, пиролиз ароматических карбоновых кислот и их солей. Физические свойства, электронное строение. Химические свойства: окисление, восстановление, восстановительное аминирование, галогенирование ароматических и жирноароматических кетонов. Реакции конденсации. Бекмановская перегруппировка оксимов. Отдельные представители: бензальдегид, ацетофенон, ванилин.

53. Охарактеризуйте ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: Окисление гомологов бензола, ароматических спиртов, альдегидов и кетонов; гидролиз тригалогенопроизводных и производных ароматических карбоновых кислот, реакции ацилирования бензольного кольца по Фриделю – Крафтсу, металлорганический синтез. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Влияние природы заместителя на кислотность.

54. Опишите химические свойства: образование производных карбоновых кислот (солей, эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов).

55. Охарактеризуйте двухосновные ароматические карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения. Физические свойства и электронное строение. Кислотность. Химические свойства. Фталевый ангидрид, фенилмалоновая кислота. Циклические амиды, их кислотность.

56. Охарактеризуйте жирноароматические карбоновые кислоты. Фенилуксусная кислота, получение. Коричная кислота, миндальная кислота.

57. Охарактеризуйте пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол, индол). Общая характеристика. Номенклатура. Изомерия. Общие и специальные методы получения. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические свойства: реакции электрофильного замещения (механизм), взаимодействие с сильными кислотами (ацидофобность) и диенофилами. Реакции с нуклеофильными реагентами. N-H кислотность пиррола и индола. Реакции окисления и восстановления.

58. Охарактеризуйте пиридин. Номенклатура, изомерия, способы получения: промышленные и лабораторные. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Химические свойства: реакции пиридина как основания, алкилирование и ацилирование электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм), восстановление, окисление.

59. Охарактеризуйте хинолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: методы Скраупа, Бишлера, Моделунга. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции хинолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление хинолина.

60. Охарактеризуйте изохинолин. Номенклатура, изомерия. Способы получения: метод Бишлера-Напиральского. Физические свойства. Электронное строение, ароматичность. Реакции изохинолина как основания, электрофильного и нуклеофильного замещения (механизм). Восстановление и окисление изохинолина. Отдельные представители.

### Требования к реферату

Реферат по органической химии должен показать исследовательский потенциал абитуриента, его подготовленность к выполнению научно-исследовательской программы аспирантуры.

**Структура реферата** включает в себя: титульный лист, содержание, введение, основную часть, заключение, список использованных источников.

*Титульный лист* должен содержать название вуза, кафедры, темы работы, фамилию и инициалы автора, название города, в котором находится вуз, год написания.

В *содержании* указываются основные разделы реферата (главы), а в необходимых случаях и подразделы (параграфы). Все пункты плана сопровождаются указанием на соответствующие страницы работы.

Во *введении* дается краткая характеристика изучаемой проблемы,

обосновывается ее актуальность, указывается цель и задачи реферативного исследования.

В *основной части* раскрывается суть проблемы, анализируются различные точки зрения на нее, высказывается собственная позиция автора реферата. Важно, чтобы весь материал был нацелен на раскрытие главных задач. Каждый раздел основной части должен открываться определенной задачей и заканчиваться краткими выводами.

Реферат должен содержать краткий обзор литературы (состояние вопроса) по предмету исследования, формулировку и обоснование проблемы: ее актуальность, фундаментальные и прикладные аспекты, степень разработанности.

В *заключении* подводятся итоги по всей работе, делаются обобщения и выводы по проведенному исследованию, отмечается то новое, что получено в результате работы над данной темой. Заключение по объему не должно превышать введение.

*Список использованных источников* включает только ту литературу, которая была использована в работе над темой. Список использованной литературы оформляется в соответствии с требованиями ГОСТа 7.1-2003.

В текст реферата могут быть включены схемы, таблицы, рисунки, приложения.

### **Объем и технические требования, предъявляемые к выполнению реферата**

Текст реферата набирается в текстовом редакторе Microsoft Word, рекомендуется использовать шрифт Time New Roman, размер шрифта – 14 пт. Поля страницы: левое – 3 см, правое – 1,5 см, верхнее – 2 см, нижнее – 2 см. Текст печатается через 1,5 интервала. Абзац – 1,25 см.

Каждая структурная часть реферата (введение, главная часть, заключение и т. д.) начинается с новой страницы. Расстояние между главой и следующей за ней текстом, а также между главой и параграфом составляет 1 интервала.

После заголовка, располагаемого посередине строки, не ставится точка. Не допускается подчеркивание заголовка и переносы в словах заголовка. Страницы реферата нумеруются в нарастающем порядке. Номера страниц ставятся внизу в середине листа.

Титульный лист реферата включается в общую нумерацию, но номер страницы на нем не проставляется.

Общий объем реферата не должен превышать 20 -25 страниц.

### **Шкала оценивания собеседования по специальной дисциплине**

Экзамен по специальной дисциплине оценивается по 5-бальной шкале.

<b>Количество баллов</b>	<b>Критерии оценивания</b>
5	Дан полный развернутый ответ на три вопроса из различных тематических разделов:

	<ul style="list-style-type: none"> <li>– грамотно использована научная терминология;</li> <li>– правильно названы и определены все необходимые для обоснования признаки, элементы, основания, классификации;</li> <li>– указаны основные точки зрения, принятые в научной литературе по рассматриваемому вопросу;</li> <li>– аргументирована собственная позиция или точка зрения, обозначены наиболее значимые в данной области научно-исследовательские проблемы.</li> </ul>
4	<p>Дан правильный ответ на три-два вопроса из различных тематических разделов:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– применяется научная терминология;</li> <li>– названы все необходимые для обоснования признаки, элементы, классификации, но при этом допущена ошибка или неточность в определениях, понятиях;</li> <li>– имеются недостатки в аргументации, допущены фактические или терминологические неточности, которые не носят существенного характера;</li> <li>– высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области.</li> </ul>
3	<p>Дан правильный ответ хотя бы на один вопрос из предложенного тематического раздела:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– названы и определены лишь некоторые основания, признаки, характеристики рассматриваемого явления,</li> <li>– допущены существенные терминологические неточности;</li> <li>– собственная точка зрения не представлена;</li> <li>– не высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области.</li> </ul> <p>Дан неверный ответ на предложенные вопросы из тематических разделов, отмечается отсутствие знания терминологии, научных оснований, признаков, характеристик явления, не представлена собственная точка зрения по данному вопросу.</p>
2	<p>Дан ответ с тремя и более грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос.</p>
1	<p>Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос. Нет понимания предмета.</p>

### **Шкала оценивания собеседования на основе реферата**

Реферат оценивается по 5-бальной шкале.

<b>Количество баллов</b>	<b>Критерии оценивания</b>
5	Содержание соответствует теме реферата, материал

	<p>систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты полностью и глубоко; в постановке проблемы присутствует новизна; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы продемонстрировано умение обобщать, аргументировать основные положения и выводы; присутствие основных «классических» литературных источников по проблеме; правильно оформлены ссылки на используемую литературу; продемонстрирована грамотность и культура изложения, культура оформления.</p>
4	<p>Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; в постановке проблемы присутствует новизна; присутствие основных «классических» литературных источников по проблеме; правильно оформлены ссылки на используемую литературу; продемонстрирована грамотность и культура изложения, культура оформления</p>
3	<p>Содержание соответствует теме реферата, но основные понятия проблемы не раскрыты; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, небрежно оформлены ссылки на используемую литературу; отсутствует культура оформления.</p>
2	<p>Содержание не соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован с недочетами, основные понятия проблемы раскрыты не полностью; в постановке проблемы отсутствует самостоятельность; присутствие основных «классических» литературных источников по проблеме; правильно оформлены ссылки на используемую литературу; продемонстрирована культура оформления.</p>
1	<p>Содержание не соответствует теме реферата, материал не систематизирован и не структурирован, основные понятия проблемы не раскрыты; в постановке проблемы нет самостоятельности; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; неправильно оформлены ссылки на используемую литературу; продемонстрировано отсутствие грамотности и культуры изложения, культуры оформления.</p>