

Министерство промышленности и торговли Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии»
(ФГУП «ГосНИИОХТ»)

Аспирантура



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ФГУП «ГосНИИОХТ»

А.В.Куткин

« 15 » января 2024 г.

ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
для поступающих на обучение по программе подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
по научной специальности 1.4.3. Органическая химия

Москва 2024

Программа вступительного испытания по органической химии предназначена для лиц, желающих поступить в аспирантуру ФГУП «ГосНИИОХТ» для обучения по образовательной программе высшего образования – программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Программа разработана в соответствии с «Порядком приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре», утвержденным приказом Минобрнауки России от 6 августа 2021 г. № 721.

Программа вступительного испытания в аспирантуру по органической химии сформирована в соответствии с федеральными государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования ступеней специалист, магистр.

Основной целью вступительного испытания в аспирантуру является всесторонняя проверка успешности усвоения вузовского курса по органической химии.

Вступительное испытание по органической химии проводится экзаменационной комиссией по билетам. В каждый билет включаются три вопроса. Свои ответы на вопросы поступающий излагает в устной форме. При необходимости члены комиссии могут предложить ему дополнительные вопросы.

Поступающий на вступительном испытании должен показать знание поставленных вопросов и свободное владение понятиями и категориями органической химии. При этом экзаменационной комиссией используется пятибалльная шкала оценивания.

Критерии оценки вступительного испытания приведены в приложении к настоящей программе.

1. Содержание программы

Раздел 1. Основы номенклатуры органических соединений

Заместительная номенклатура, ИЮПАК. Понятия родоначальной структуры, характеристических групп. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных, непредельных, ароматических радикалов. Старшинство функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -Связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, -I, +M и -M эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.

Кислоты и основания (Й.Бренстед, Г.Льюис). Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, простых эфиров, карбоновых кислот, кетонов и аминов. Константа кислотности pK_a , константа основности pK_b . Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Раздел 2. Основы стереохимии

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом; клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (*син*-перипланарная), заторможенная (*анти*-перипланарная) скошенная (*гош*-) конформации.

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации.

Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R, S-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана - Ингольда - Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э.Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. *Мезо*-формы. *Эритро*- и *трео*-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой.

Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. *Цис*-, *транс*-, *Z*-, *E*- и *син*-, *анти* - номенклатура.

Раздел 3. Алканы

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов.

Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, прототип реактивов Гриньяра). Природа C-C и C-H-связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов (дейтериевый обмен, галогенирование и нитрование в суперкислой среде).

Раздел 4. Алкены

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига. Восстановление алкинов.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (AdE). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониеионы. Stereo- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие AdE-реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное

присоединение гидридов бора. Окисление алкенов до оксиранов (П.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру (KMnO_4) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью KMnO_4 или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение H_2S , RSH и тетрагалогенметанов к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные π -орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

Раздел 5. Алкины

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.

Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди.

Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами (А.Е. Фаворский, В.Реппе). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

Раздел 6. Алкадиены

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металло-комплексных катализаторах.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.

Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его π -орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса - Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Участие низших свободных (НСМО) и высших заполненных (ВЗМО) орбиталей реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза. Строение аллена, реакции присоединения к алленам.

Раздел 7. Алициклические соединения

Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих

алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана.

Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления, окисления.

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 (Н.Я. Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации).

Раздел 8. Арены

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены, Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение расчетных величин энергии делокализации на один π -электрон), энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца - Фиттига и другие реакции фосс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю - Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера - Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.

Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

Раздел 9. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренииевые ноны в реакциях электрофильного замещения.

Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие о *ипсо*-атаке и *ипсо*-замещении в реакциях нитрования.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

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

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

Ацилирование аренов по Фриделю - Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману - Коху и другие родственные реакции.

Раздел 10. Нуклеофильное ароматическое замещение.

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения

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

Механизм присоединения-отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные π -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония. Механизм SR_N1 в ароматическом ряду и область его применения.

Раздел 11. Галогенпроизводные углеводородов.

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах как метод создания связи углерод - углерод, углерод - азот, углерод - кислород, углерод - сера, углерод - фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций

нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1 , S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Принцип ЖМКО. Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.

Раздел 12. Реакции элиминирования

Реакции элиминирования, α - и β -элиминирование. Классификация механизмов β -элиминирования: $E1$ и $E2$. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций β -элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.

Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами. Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца). Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.

Раздел 13. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале C-H кислотности углеводородов. Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение В.Шленка). Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

Раздел 14. Гидроксипроизводные углеводородов

Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые OH-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы S_N1 , S_N2 , стереохимия замещения, гидридные перегруппировки

карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов - до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

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

Свойства фенолов. Фенолы как ОН-кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения, в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру - Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

Раздел 15. Простые эфиры

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, межмолекулярная дегидратация спиртов.

Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α -галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетилена и α -галогенэфиров).

Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

Раздел 16. Альдегиды и кетоны

Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида и высших альдегидов (гидроформилирование).

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ.

Кислотность и основность карбонильных соединений. Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов.

Кислотный и основной катализ этих реакций. Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках принципа ЖМКО.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Амнометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перекислотами по Байеру - Виллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции). α , β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль). Восстановление α , β -непредельных карбонильных соединений.

Раздел 17. Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтеза на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы и карбоксил-аниона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

Галогенирование кислот по Гелю - Фольгарду - Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью Р₂О₅ и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот

хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Реакция Перкина.

Кетен. Получение и свойства.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксил-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л.Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе. Кето-енольная таутомерия эфиров 1,3-кетокислоты 1,3-дикетонов, амбидентный характер енолят-иона.

Амиды. Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Л.Гофмана, Т.Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование цианидиона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов.

Производные угольной кислоты: фосген, мочевины и ее производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Получение и основные свойства.

Двухосновные кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоолефинов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов. Главные представители: щавелевая кислота, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кнёвенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота. Конденсация Дикмана. Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних и макроциклов.

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

α , β -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β -оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина. Реакции присоединения по двойной C=C-связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами по Вагнеру ($KMnO_4$). Фумаровая и малеиновая кислоты.

Ацетилендикарбоновая кислота.

Раздел 18. Хиноны

Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, спиртов, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α , β -непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Хингидрон. Комплексы с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об анионрадикалах. Гидрохинон как ингибитор свободно-радикальных реакций. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применение. Ализарин.

Раздел 19. Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

Раздел 20. Амины

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

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных 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).

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.

Раздел 21. Диазосоединения

Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, α -диазокарбонильные соединения.

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона аридиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями аридиазония (Гомберг).

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

Раздел 22. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов, номенклатура.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль - Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные π -орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру - Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные π -орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. Активация метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Раздел 23. Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм.

Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, окисление аминокислот. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Понятие о твердофазном синтезе пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

Раздел 24. Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов.

Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы.

Конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов йодной кислотой. Образование озонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани - Фишеру и деградация по Волю - Руффу.

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

Раздел 25. Физические и физико-химические методы исследования в органической химии

Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.

Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов, их энергетические характеристики. Понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.

Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.

Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

2. Оценочные средства и критерии оценки результатов вступительных испытаний по органической химии

Оценочные средства приведены в приложении к программе.

Результаты сдачи испытаний оцениваются «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Каждое задание оценивается отдельно по следующим критериям.

1. Знание сущности понятий, представленных в вопросе билета. Умение определить понятия, сформулировать определения, используя профессиональную и специальную лексику.

2. Умение показать связи между понятиями, представленными в вопросе билета, ответив на него по существу.

3. Умение логически построить свой ответ; изложить материал по плану; показать способность к анализу и синтезу информации в области профессиональных знаний; умение классифицировать и группировать объекты и предметы профессиональной деятельности, отражённые в вопросе билета; способность дать развернутый аргументированный ответ.

4. Умение иллюстрировать суждения примерами из отечественной и мировой практики, демонстрировать профессиональный кругозор.

5. Способность ориентироваться в проблемных областях специальности и междисциплинарных областях знаний; умение конкретно и по существу отвечать на дополнительные вопросы.

Ответ сдающего на каждый вопрос билета (дополнительный вопрос) на экзамене оценивается:

«отлично» – если ответ полностью раскрывает суть заданного вопроса;

«хорошо» – если ответ правилен, но недостаточно полон или изложен с несущественными по смыслу ошибками;

«удовлетворительно» – если ответ правилен, но изложен не полно и с отдельными существенными ошибками;

«неудовлетворительно» – если ответ не раскрывает сути вопроса.

Общая оценка за ответы по билету определяется:

«отлично» – если не менее двух ответов на вопросы билета оценены «отлично» и один «хорошо»;

«хорошо» – если не менее двух ответов на вопросы билета оценены «отлично» и «хорошо», а один – «удовлетворительно»;

«удовлетворительно» – если более одного ответа на вопросы билета оценены «удовлетворительно»;

«неудовлетворительно» – если хотя бы один из ответов на вопросы билета оценен «неудовлетворительно».

3. Список литературы

1. Синяшин О.Г. Органическая химия: учебное пособие/ О.Г. Синяшин, П.А. Гуревич, Е.Л. Гаврилова. – М.: КДУ, 2016. – 298 с.
2. Кузнецов Д.Г. Органическая химия: учебное пособие/ Д.Г. Кузнецов. – 1-е изд. – СПб: Лань, 2016. – 556 с.
3. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. 1 том. – М.: «Химия», 1974. – 623 с.
4. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. 2 том. – М.: «Химия», 1974. - 744 с.
4. В.А. Смит, А.Д. Дильман. Основы современного органического синтеза. – М.: «Бином», 2015. - 750 с.
5. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. - М.: 1987-1988. Т. 1-4.

Программа вступительного экзамена по Органической химии составлена доктором химических наук, старшим научным сотрудником Мартыновым Борисом Ивановичем.

Программа вступительного экзамена по Органической химии утверждена методической комиссией учебного центра, протокол № 1 от 11 января 2024 года.

Заместитель руководителя учебного центра



Н.Ф. Морозов

Приложение

Оценочные средства и критерии оценки вступительного испытания по органической химии

Вопросы для проведения вступительного испытания

1. Основные принципы классической теории химического строения органических соединений Бутлерова А.М. и ее дополнение современными взглядами: электронные представления о природе связи, типы связей – ионная, ковалентная и др.

2. Теория электронных смещений и эффектов: индуктивный и мезомерный эффекты, статические и динамические эффекты.

3. Понятие об атомных и молекулярных орбиталях, сигма-пи-приближении, методе Хюккеля и более строгих методах расчета. Правила взаимодействия орбиталей. Орбитали метана, этана, этина, бензола, циклопропана.

4. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутадиен, их МО). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью; электронные концепции.

5. Конформация. Вращение вокруг связей разных типов: барьеры, их типичные величины, симметрия барьера. Факторы, определяющие энергетическую выгодность различных конформеров (стерические, полярные, водородные связи). Влияние эффектов сопряжения на конформацию. Номенклатура конформеров.

6. Конформационное поведение этана, бутана, циклогексана и его моно- и дизамещенных.

7. Угловое напряжение в циклических системах; другие типы напряжения. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия.

8. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стереоэлектронный контроль в различных типах реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

9. Пространственное строение непредельных и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойной связи. Номенклатура геометрических изомеров.

10. Стереоизомерия алленов, диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.

11. Энантиомерия. Понятие о конфигурации. Элементы симметрии молекулы. Асимметрия и хиральность.

12. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в ЯМР-спектрах и в химических свойствах в хиральных и ахиральных средах.

13. Номенклатура оптических антиподов. Асимметрические неуглеродные атомы (азот, кремний, сера, фосфор).

14. Способы получения оптически активных веществ: расщепление рацематов, хроматографические методы, асимметрический синтез.

15. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма.

16. Определение кислот и оснований в рамках теории электролитической диссоциации, по Бренстеду, по Льюису. Кислотно-основное равновесие.

17. Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.

18. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворе и в газовой фазе. Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных типов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования.

19. Карбанионы. Кислотность СН-связей. Органические соединения щелочных металлов. Стабилизация карбанионного центра, влияние на нее различных типов сопряжения с функциональными группами, стерических факторов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.

20. Стабилизация анионов соседними ониевыми группами: сульфониевые, фосфониевые и сульфоксониевые илиды, их получение и характерные реакции.

21. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации дигалогенкарбенов, метилена, кетокарбенов. Синтетическое использование карбенов. Изоэлектронные аналоги карбенов – нитрены, их генерация и главные свойства.

22. Свободные радикалы. Методы их генерирования (термолиз, фотолиз, радиолиз). Электронное строение свободных радикалов. Стабильные свободные радикалы, их типы. Типичные реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация.

23. Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом заряда, их электронная структура, УФ-спектры; типичные примеры.

24. Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры субстрата, полярности и природы растворителя. Анхимерное участие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.

25. Типовые механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона.

26. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре. Комплексы Мейзенгеймера. Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана). Нуклеофильное замещение в гетероциклах.

27. Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Типовые механизмы (путь через пи- и сигма-комплексы, присоединение-отщепление). Создание электрофильных частиц, непосредственно реагирующих с субстратом.

28. Ориентация: роль электронных и пространственных эффектов. Электрофильное замещение других групп (кроме водорода).

29. Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола и в гетероциклах, их механизм и кинетика. Первичные и вторичные кинетические изотопные эффекты.

30. Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова, его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей). Присоединение к сопряженным системам.

31. Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Цианэтилирование.

32. Основные типы реакций Ad_N : присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов.

33. Конденсации альдегидов и кетонов, их механизм. Конденсации производных кислот.

34. Двойственная реакционная способность анионов. Енолят-анионы. Правило Корнблюма; объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории граничных орбиталей и концепции ЖМКО, кинетический и термодинамический контроль.

35. Примеры таутомерии. Кето-енольное равновесие. Другие виды прототропной и иной таутомерии.

36. ЯМР-спектроскопия, физические основы метода, принцип использования в органической химии и возможности метода.

37. Масс-спектрометрия, физические основы метода, принцип использования в органической химии и возможности метода.

38. ИК- и электронная спектроскопия, физические основы методов, принцип использования в органической химии и возможности методов.

39. Принципы классификации гетероциклических соединений. Формальная классификация и классификация, основанная на характере химической природы гетероциклических соединений. Рациональная номенклатура и общие правила нумерации атомов гетероциклических систем.

40. Стабильность гетероциклических соединений и ее зависимость от числа звеньев в цикле. Принципы синтеза гетероциклических соединений.

Результаты сдачи вступительного испытания оцениваются «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно» по следующим критериям.

1. Знание сущности понятий, представленных в вопросе билета. Умение определить понятия, сформулировать определения, используя профессиональную и специальную лексику.

2. Умение показать связи между понятиями, представленными в вопросе билета, ответив на вопрос по существу.

3. Умение логически построить свой ответ; изложить материал по плану; показать способность к анализу и синтезу информации в области профессиональных знаний; умение классифицировать и группировать объекты и предметы профессиональной деятельности, отражённые в вопросе билета; способность дать развернутый аргументированный ответ.

4. Умение иллюстрировать суждения примерами из отечественной и мировой практики, демонстрировать профессиональный кругозор.

5. Способность ориентироваться в проблемных областях специальности и междисциплинарных областях знаний; умение конкретно и по существу отвечать на дополнительные вопросы.

Показатели оценки результатов вступительного испытания

Оценка	Критерии оценки
Отлично	Полный и правильный ответ на вопрос, наличие развернутой теоретической информации, необходимых определений и формул, отсутствие ошибок и неточностей
Хорошо	Правильный ответ на вопрос, отсутствие некоторых необходимых определений или формул, отсутствие ошибок и неточностей
Удовлетворительно	Неполный, но правильный ответ на вопрос, допущены неточности в ответе на вопрос
Неудовлетворительно	Не дано ответа или дан неправильный ответ на вопрос, продемонстрировано непонимание сущности предложенного вопроса, допущены грубые ошибки при ответе на вопрос

Оценка за ответы по билету определяется:

«отлично» – если не менее двух ответов на вопросы билета оценены «отлично» и один «хорошо»;

«хорошо» – если не менее двух ответов на вопросы билета оценены «отлично» и «хорошо», а один – «удовлетворительно»;

«удовлетворительно» – если более одного ответа на вопросы билета оценены «удовлетворительно»;

«неудовлетворительно» – если хотя бы один из ответов на вопросы билета оценен «неудовлетворительно», при отсутствии «хороших» и «отличных» оценок.