

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

«Утверждаю»

Проректор по научной работе

_____ П.В. Прудников

«_____» _____ 2022 г.

**Программа вступительного испытания
в аспирантуру по специальности**

1.4.3. Органическая химия

Омск

2022

Раздел 1. Предмет органической химии.

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Способы изображения молекул органических соединений, структурные и электронные формулы (Льюис). Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия и ее виды. Гомология. Основные функциональные группы. Классификация органических соединений.

Раздел 2. 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

Раздел 3. Теоретические представления в органической химии.

Основные положения теории строения органических соединений (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 гиперконюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.

Кислоты и основания (Брэнстед, 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 4. Основы стереохимии.

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 – гибридным атомом углерода: 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 (Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения (расщепления) 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. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

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

Раздел 5. Алканы.

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз 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 (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 6. 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, стереоселективное восстановление алкинов. Реакция Мак Мури.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило В.В.Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза спиртов из алкенов. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Метатезис алкенов. Вакер-процесс. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (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 $KMnO_4$ и бихроматов. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм), присоединение тетрагалогенметанов к алкенам и аллильное галогенирование. Молекулярные π -орбитали аллильной системы. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

Раздел 7. 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. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. СH-кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди,

магнийорганические производные алкинов (Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.

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

Раздел 8. Алкадиены.

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрированием алканов, гидрокупрированием алкинов. Синтез Фаворского-Реппе и Лебедева. 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 молекулярных орбиталей (ВЗМО) реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза.

Строение аллена, реакции присоединения к аллену.

Раздел 9. Алициклические углеводороды.

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, обычные, 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 в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.

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). Трансаннулярные реакции. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения: адамантан, кубан, призмат, тетраэдрат.

Раздел 10. Арены.

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. 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, катиона циклопентаденилия. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение расчетных величин энергии делокализации на 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 кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (Реакция Кижнера-Вольфа и Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.

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

Раздел 11. Электрофильное замещение в ароматическом ряду.

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций. Представление о π - и π -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы 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 об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакциях нитрования. Влияние алкильных групп на скорость и положение реакции.

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 12. Нуклеофильное ароматическое замещение.

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения при sp^2 -гибридизованном атоме углерода.

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 σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду и область его применения.

Раздел 13. Галогенпроизводные углеводородов. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов. Строение галогеналканов, характеристики связи C-галоген.

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода 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 и S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие нуклеофильности. Влияние природы радикала субстрата, уходящей группы, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Амбидентные ионы. Принцип ЖМКО.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала субстрата, уходящей группы, природы нуклеофильного агента и растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах. Механизмы замещения галогена при sp^2 -гибридизованном атоме углерода.

Раздел 14. Реакции элиминирования.

Реакции α - и β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования: E1, E2 и E1cb. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана.

Сtereохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов E2 и S_N2 , E1 и S_N1 . 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.

Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены – частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца).

Раздел 15. Металлорганические 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. Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих комплексных соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях сопряженного присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

Pd-катализируемые реакции кросс-сочетания. Реакция Хека, Сузуки, Негиши, Сонагаширы, Кумадо, Стиле.

Раздел 16. 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 , S_Ni и 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. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Образование хелатов. 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 метод получения фенола в промышленности. Свойства: 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, ацилирование и алкилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л.Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах. Пирокатехин. Гидрохинон. Резорцин. Карбоксилирование. Флороглуцин. Алкилирование.

Раздел 17. Простые эфиры.

Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, 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).

Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Краун-эфиры а межфазном катализе.

Раздел 18. Альдегиды и кетоны.

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

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

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотность и основность карбонильных соединений. Кето-енольная таутомерия.

Реакции с нуклеофилами. Взаимодействие со спиртами (полуацетали, ацетали, диоксаланы). Использование ацетальной группы для защиты карбонила. Реакция с бисульфитом натрия. Взаимодействие с пятихлористым фосфором. Образование циангидринов, бензоиновая конденсация. Присоединение Mg-органических соединений, присоединение ацетиленидов. Реакция Виттига. Образование оксимов, гидразонов, азинов и др. Взаимодействие с аминами и аммиаком: имины, уротропин, енамины.

Азотсодержащие производные карбонильных соединений. Сходство электронного строения и химических свойств. Восстановление оксимов и Шиффовых оснований. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Оксимы: геометрическая изомерия, перегруппировка Бекмана, ее использование в синтезе капролактама. Образование нитрилов из альдоксимов.

Реакции, протекающие через стадию образования енольных форм. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения СН и ОН кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Интерпретация данных в рамках теории ЖМКО. Реакция Кневенагеля. Альдольно-кратоновая конденсация, ее механизм при кислотном и основном катализе. Ограничения альдольно-кратоновой конденсации. Направленная альдольная

конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых енолятов и кремниевых эфиров енолов. Алкилирование и ацилирование енаминов. Эффект винилогии. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Галогенирование и галоформное расщепление кетонов.

Окислительно-восстановительные превращения альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот. Гомолиз связи СО-Н в альдегидах. Синтез ароматических галогенангидридов. Окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродной связи. Окисление кетонов перекислотами (по Байеру-Веллигеру). Восстановление карбонильных соединений до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Образование металл-кетиллов. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Диспропорционирование альдегидов (реакция С. Канницаро).

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: реакции конденсации, окисление аллиловых спиртов. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, циановодорода, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов (А.Михаэль). Восстановление α,β-непредельных карбонильных соединений.

Раздел 19. Карбоновые кислоты и их производные.

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной и уксусной кислот. Сравнение С-Н кислотности и активности С=О группы альдегидов, кетонов и производных карбоновых кислот. Основные пути превращений.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. 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 Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по А. Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразины, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие диазومتана с галогенангидридами карбоновых кислот (реакция Арндта-Айстерта).

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 карбоксилат-ионов, реакции кислот с диазومتаном, алкоголиз нитрилов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л.Кляйзен) и ацилоиновая конденсации. Ацетоуксусный эфир и его использование в органическом синтезе.

Амиды. Строение амидной (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 Гофмана, Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование цианид-иона. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов, взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями. Реакция Риттера, образование имидатов.

Производные угольной кислоты: фосген, мочевины ее производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уренаты, 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, их использование в синтезе (синтез аминов по Габриэлю, антрахиноновой кислоты, трифенилметановых красителей, антахинонов).

α,β -непредельные кислоты, альдегиды и кетоны. Методы синтеза: Получение α,β -непредельных альдегидов и кетонов кротоновой конденсацией карбонильных соединений, из оснований Манниха. Синтез акролеина дегидратацией глицерина. Получение дегидратацией β -гидроксикислот (синтез гидроксикислот по Реформатскому), реакциями Кнёвенагеля, Виттига, Перкина. Синтез коричной кислоты. Реакции присоединения по двойной C=C связи и по карбонильной группе. Фумаровая и малеиновая кислоты.

Раздел 20. Хиноны.

Получение о- и п-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. Хлоранил, его получение и использование для окисления. Хингидрон. Комплексы с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об анион-радикалах. Гидрохинон как ингибитор свободнорадикальных реакций. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применение. Ализарин.

Раздел 21. Нитросоединения.

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

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Образование комплексов с переносом заряда.

Раздел 22. Амины.

Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов, из фталимида калия (З.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 ароматических и первичных, вторичных, третичных алифатических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. 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 23. 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 арендиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг). *Реакции диазосоединений без выделения азота:* восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Раздел 24. Гетероциклические соединения.

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

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

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин, изохинолин. Синтез пиридинов по Ганчу. 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). Активность метильной группы в 2- и 4-метилпиридинах и хинолинах. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами. Перегруппировка Коста-Сагитуллина.

Раздел 25. Аминокислоты.

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

Свойства аминокислот: по аминокгруппе, карбоксилу, отношение аминокислот к нагреванию, окисление аминокислот. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминокгруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов.

Раздел 26. Физические 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. Спектрофлуориметрия. Природа флуоресценции. Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов. Спектры ядерно-магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; художники В. А. Чернецов [и др.]. — 9-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2021 — Часть 1 — 2021. — 570 с. — ISBN 978-5-906828-42-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/166749>
2. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; художники В. А. Чернецов [и др.]. — 10-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2021 — Часть 2 — 2021. — 626 с. — ISBN 978-5-906828-43-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/166750>
3. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; художники В. А. Чернецов [и др.]. — 8-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2021 — Часть 3 — 2021. — 547 с. — ISBN 978-5-906828-41-5. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/166751>
4. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; художники В. А. Чернецов [и др.]. — 7-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2021 — Часть 4 — 2021. — 729 с. — ISBN 978-5-906828-40-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/166752>
5. Юровская, М. А. Основы органической химии : учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин. — 4-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 239 с. — ISBN 978-5-00101-757-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/135515>

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Травень, В. Ф. Органическая химия : учебное пособие / В. Ф. Травень. — 7-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020 — Том 1 — 2020. — 401 с. — ISBN 978-5-00101-

- 746-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/151522>
2. Травень, В. Ф. Органическая химия : учебное пособие / В. Ф. Травень. — 7-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020 — Том 2 — 2020. — 550 с. — ISBN 978-5-00101-747-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/151523>
 3. Травень, В. Ф. Органическая химия : учебное пособие / В. Ф. Травень. — 7-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020 — Том 3 — 2020. — 391 с. — ISBN 978-5-00101-748-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/151524>
 4. Д. Марч. Органическая химия : реакции, механизмы и структура : углубл. курс для ун-тов и хим. вузов : в 4т. М: Мир, 1987-1988.
 5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. 2-е переработан. изд./ Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Карчава. — М.: Мир, 2004. — 728 с.
 6. Юровская, М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений : учебное пособие / М. А. Юровская. — 2-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 211 с. — ISBN 978-5-00101-832-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/135538>
 7. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. — 5-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 848 с. — ISBN 978-5-8114-1069-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/210716>

Требования к вступительному испытанию: Вступительное испытание проводится в устной форме. На подготовку ответа по билету поступающему отводится 60 минут.

Структура билета:

Поступающему предлагаются три теоретических вопроса по различным темам, входящим в программу. При ответе на теоретические вопросы необходимо продемонстрировать общее понимание темы, уметь приводить примеры, формулировать основные результаты и уметь их четко обосновывать. Комиссия по результатам проверки решения может задать уточняющие вопросы, в том числе теоретического характера. В случае неполного ответа по билету преподаватель вправе задать дополнительные теоретические вопросы.

Критерии оценки:

Максимальная оценка за ответы на вопросы билета – 100 баллов, в т.ч.:

35 баллов за ответ на первый вопрос; 35 баллов за второй вопрос; 30 баллов за третий вопрос.

Уровень минимальной положительной оценки составляет 30 баллов, при условии ненулевого ответа на каждый из трех вопросов. Учитываются такие критерии, как полнота и правильность ответа на вопросы экзаменационного билета, логичное изложение и структурирование материала.

Образец контрольно-измерительных материалов

Билет № X

1. Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрированием алканов, гидрокупрированием алкинов. Синтез Фаворского-Реппе и Лебедева. Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.
2. *Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода* 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 и S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.
3. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магниевыми и литийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л.Кляйзен) и ацилоиновая конденсации. Ацетоуксусный эфир и его использование в органическом синтезе.