

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет



УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического факультета

А.С. Князев

« 28 » января 2025г.

ПРОГРАММА

вступительного испытания по специальной дисциплине  
соответствующей научной специальности программы подготовки научных и  
научно-педагогических кадров в аспирантуре

**1.4.3. Органическая химия**

Томск – 2025

**Авторы-разработчики:**

*Хасанов В.В., канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ХФ НИ ТГУ*

*Слижов Ю.Г., канд. хим. наук, заведующий кафедрой органической химии ХФ НИ ТГУ*

Согласовано:

Руководитель ОП



подпись

*Ю.Г. Слижов*

## 1. Общие положения

**1.1.** Программа вступительного испытания по специальной дисциплине соответствующей научной специальности подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре 1.4.3. Органическая химия (далее – Программа), сформирована на основе требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования к программам магистратуры (специалитета) по соответствующим направлениям (специальностям) подготовки. Программа разработана для поступления на обучение в аспирантуру НИ ТГУ.

Программой устанавливается:

- форма, структура, процедура сдачи вступительного испытания;
- шкала оценивания;
- максимальное и минимальное количество баллов для успешного прохождения вступительного испытания;
- критерии оценки ответов.

Вступительное испытание проводится на русском языке или на английском языке для абитуриентов из стран дальнего зарубежья, поступающих на программу, реализуемую на английском языке.

Форма, процедура сдачи вступительного испытания, а также шкала оценивания и критерии оценки ответов экзаменуемого, установленные Программой, не зависят от языка проведения вступительного испытания.

**1.2.** Организация и проведение вступительного испытания осуществляется в соответствии с Правилами приема, утвержденными приказом ректора НИ ТГУ, действующими на текущий год поступления.

**1.3.** По результатам вступительного испытания, поступающий имеет право подать на апелляцию о нарушении, по мнению поступающего, установленного порядка проведения вступительного испытания и (или) о несогласии с полученной оценкой результатов вступительного испытания в порядке, установленном Правилами приема, действующими на текущий год поступления.

## **2. Форма, структура, процедура, программа вступительного испытания и шкала оценивания ответов**

**2.1.** Вступительное испытание по специальной дисциплине проводится в форме экзамена письменно, в соответствии с перечнем тем и (или) вопросов, установленных данной Программой.

### **Структура экзамена.**

Экзамен проводится письменно, по билетам, содержащим по два теоретических вопроса и две задачи, из разных областей материала органической химии, согласно прилагаемой программе.

**2.2.** Процедура проведения экзамена представляет собой сдачу экзамена в очной форме и (или) с использованием дистанционных технологий (при условии идентификации поступающих при сдаче ими вступительных испытаний):

1) очно и дистанционно;

Для дистанционных вступительных испытаний используются платформа «Среда электронного обучения iDO» и другие программы для организации видеоконференций. Для наблюдения за участниками экзамена и идентификации их личности в НИ ТГУ создана система прокторинга. Проктор (наблюдатель) перед началом каждого экзамена при помощи веб-камеры поступающего проводит инструктаж и собеседование по вопросам организации и проведения экзамена, идентификацию личности путем сравнения фото в паспорте и лица сдающего (поступающий показывает в веб-камеру свой паспорт в развернутом виде рядом со своим лицом).

Видео, транслируемое с веб-камеры участника экзаменов, доступно проктору для наблюдения и записывается на сервер для дальнейшего просмотра при возникновении спорных ситуаций.

**2.3.** Результаты проведения вступительного испытания оформляются протоколом, в котором фиксируются вопросы экзаменаторов к поступающему. На каждого поступающего ведется отдельный протокол.

#### **2.4. Программа экзамена.**

Примерный перечень тем и вопросов для подготовки к сдаче экзамена

##### **1. Введение.**

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

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.

Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах.

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

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).

## 2. 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. Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

## 3. 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.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование).

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Образование "мостиковых" интермедиатов. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов.

*син*-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Эпоксидирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, *m*-хлорнадбензойная (МСРВА) кислоты, диоксираны. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода. Аллильное галогенирование, механизм реакции.

## 4. Алкадиены.

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов.  $\pi$ -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам.

Реакции циклоприсоединения и их классификация.

Реакция Дильса-Альдера. Диен и диенофил. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция.

Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило.

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.

### **5. 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.

### **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.

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 трибутиллолово-гидрида.

### **7. Металлоорганические соединения.**

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода органических субстратов на литий (реакция металлирования).

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами.

Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу.

### **8. 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.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе.

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. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов (йодная 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 гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

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

### **9. Реакции элиминирования.**

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.

### **10. Ароматичность. Ароматические углеводороды.**

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. 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 бензопроизводные. 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  $C_3-C_9$  и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов.

Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

### **11. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.**

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

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфорирующие 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



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.

## **12. Нуклеофильное ароматическое замещение.**

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  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

## **13. 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. Ацилирование и формилирование аренов.

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

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком(уротропин), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алкоголятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Строение енолятов (олигомерные структуры).

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

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Нитрозирование кетонов и реакция с диоксидом селена.

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

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды.

Окисление карбонильных соединений. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами.

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).

$\alpha,\beta$ -Непредельные 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, галогенородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов по связи  $C=C$ .

Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции.

#### **14. 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 -иодидов по Хундиккеру, 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. Реакции ангидридов кислот.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование мбидентного цианид-иона. 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, синтез из нитрилов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

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. 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. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман).

Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

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

### **15. Нитросоединения.**

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

СН-Кислотность. Восстановление в амины. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

### **16. 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).

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.

### **17. Диазосоединения.**

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Тетрафторобораты 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.

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.

Диазометан, его строение (структурное родство с  $N_2O$ ).

### **19. 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. Фталейны: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид).

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

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Ароксильные радикалы.

### **20. Циклоалканы (алициклы) и их производные.**

Классификация алициклов. Энергия напряжения в алициклах и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах

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

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана.

### **21. Гетероциклические соединения.**

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

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол.

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.

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.

## **22. Природные 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.

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

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

## **23. Использование защитных групп в органическом синтезе.**

Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Селективная защита одной из неравноценных карбонильных групп в молекуле.

Защита аминогруппы. Защитные группы.

## **24. Источники информации по органической химии.**

Реферативные журналы: РЖ Химия, Chemical Abstracts. Расположение информации в этих журналах, указатели. Методика поиска нужной информации.

Справочник по методам синтеза и свойствам органических соединений "Beilstein". Принципы расположения материала в справочнике. Методика поиска нужной информации.

### Основная литература:

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Ч. 2. С. 6-92.
2. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. 398 с.
3. Беккер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 527 с.

### Дополнительная литература:

1. Лебедев А.Т. Масс - спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
2. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
5. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1979.

Пример билета:

#### Экзаменационный билет № 5

1. Альдольная конденсация, ее механизм. Дегидратация альдолей как метод синтеза -ненасыщенных карбонильных соединений.
2. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой.
3. Определите число хиральных центров у альдотетрозы. Приведите формулы всех оптических изомеров. Укажите энантиомеры и диастереомеры.
4. Заполните схему превращений:  
 $\text{АЦЕТОН} + \text{HCN} \rightarrow \text{А}; \text{А} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{В}; \text{В} + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \rightarrow \text{С};$   
 $\text{С} + \text{NaNO}_2/\text{HCl} \rightarrow \text{D}$

Полученные соединения назовите

**Зав. кафедрой ПОДПИСЬ**

#### 2.5. Шкала оценивания ответов на экзамене:

Вопросы и задачи билетов оцениваются в равных долях, по 25 баллов за каждый пункт.

неудовлетворительно	удовлетворительно	хорошо	отлично
до 59 баллов	60 – 75 баллов	76 – 84 баллов	85 – 100 баллов

Общая продолжительность экзамена составляет 45 минут.

Максимальное количество баллов за экзамен – 100. Минимальное количество баллов для успешного прохождения экзамена – 60. Поступающий, набравший менее 60 баллов за экзамен, не может быть зачислен в аспирантуру.

**Таблица критериев оценки устных и письменных ответов (при наличии)**

<b>Вид деятельности</b>		
<b>Оценка</b>	<b>Балл</b>	<b>Уровень владения темой</b>
<b>неудовлетворительно</b>	до 59	<i>Не знает более половины основных положений из программы по Органической химии, представленных в билете, или допускает грубые ошибки при изложении основных положений предмета</i>
<b>удовлетворительно</b>	60-75	<i>В основном ориентируется в материале, но имеются существенные пробелы</i>
<b>хорошо</b>	76-84	<i>Показал хорошие знания предмета, но имеются некоторые пробелы в освоении материала</i>
<b>отлично</b>	85-100	<i>Показал хорошие знания предмета, с отдельными несущественными недостатками</i>

Вступительное испытание проводится экзаменационной комиссией, действующей на основании приказа ректора.

Итоговая оценка за экзамен определяется как средний балл, выставленный всеми членами экзаменационной комиссии.