

**РАЗРАБОТАНА**  
кафедрой органической  
и фармацевтической химии

19.02.2014 г., протокол № 6

**УТВЕРЖДЕНА**  
Ученым советом химического  
факультета

13.03.2014 г., протокол № 8

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ**

**для поступающих на обучение по программам подготовки научно-  
педагогических кадров в аспирантуре в 2014 году**

**Направление подготовки 04.06.01 Химические науки**

**Профиль подготовки 02.00.03 «Органическая химия»**

**Астрахань – 2014 г.**

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Поступающие на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре сдают вступительные испытания в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования (уровень специалиста или магистра).

Рабочая программа разработана на основе Федеральных государственных требований к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования для обучающихся в аспирантуре, утв. Приказом Минобрнауки РФ от 16.03.2011 № 1365, государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования.

Вопросы вступительных экзаменов в аспирантуру органической химии, предлагаемые для поступления в аспирантуру, включает материал классической органической химии (теоретические основы органической химии, синтез органических веществ, механизмы органических реакций), а также материал, связанный с современными проблемами человечества (экология химических производств, возобновляемое и невозобновляемое органическое сырье, современные проблемы медицинской химии и др.).

*Цель вступительного испытания* - определить готовность и возможность поступающего освоить выбранную программу подготовки и выявить научные интересы и потенциальные возможности в сфере научно-исследовательской работы.

*Задачи:*

1. Диагностировать уровень сформированности методологической культуры абитуриента.
2. Выявить уровень владения теорией общей педагогики, а также понимание современной проблематики отечественной педагогики.
3. Активизировать на поиск научной проблематики для потенциального научного исследования.

### Библиографический список (основная литература)

1. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005-2007.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов. – С-Птб.: Лань, 2011.
3. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия: учебное пособие для вузов. В 4-кн. – М.: Дрофа, 2010.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. В 3-х томах. 3-е изд; эл. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
5. Ким А.М. Органическая химия:- 4 изд. ; испр. и доп. - Новосибирск : Сибирское университетское изд-во, 2004.
6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/org.html>
7. Иванов В. Г., Горленко В.А., Гева О.Н.Органическая химия. - 3-е изд. ; испр. - М. : Академия, 2006.

### Основные критерии оценивания ответа поступающего в аспирантуру

(уровень знаний поступающего оценивается по пятибалльной системе).

Оценка ответов поступающего осуществляется по 5-бальной шкале.

Количество баллов	Критерии соответствия
5 баллов	Дан полный развернутый ответ на три вопроса из различных тематических разделов:

	<p>- грамотно использована научная терминология; -правильно названы и определены все необходимые для обоснования признаки, элементы, основания, классификации;</p> <p>-указаны основные точки зрения, принятые в научной литературе по рассматриваемому вопросу;</p> <p>- аргументирована собственная позиция или точка зрения, обозначены наиболее значимые в данной области научно-исследовательские проблемы.</p>
4 балла	<p>Дан правильный ответ на три-два вопроса из различных тематических разделов:</p> <p>- применяется научная терминология;</p> <p>-названы все необходимые для обоснования признаки, элементы, классификации, но при этом допущена ошибка или неточность в определениях, понятиях;</p> <p>- имеются недостатки в аргументации, допущены фактические или терминологические неточности, которые не носят существенного характера;</p> <p>-высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области.</p>
Менее 4 баллов	<p>Дан правильный ответ хотя бы на один вопрос из предложенного тематического раздела:</p> <p>-названы и определены лишь некоторые основания, признаки, характеристики рассматриваемого явления,</p> <p>-допущены существенные терминологические неточности;</p> <p>-собственная точка зрения не представлена;</p> <p>-не высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области.</p> <p>Дан неправильный ответ на предложенные вопросы из тематических разделов, отмечается отсутствие знания терминологии, научных оснований, признаков, характеристик явления, не представлена собственная точка зрения по данному вопросу.</p>

#### **Перечень вопросов к вступительному испытанию**

1. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова, основные принципы квантовой органической химии. Типы гибридизации атома углерода, возможные степени окисления. Валентность.
2. Основные типы связей в органических соединениях и их характеристики: длина, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации,

- электроотрицательность, валентные углы. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Классификация реагентов и реакций.
3. Механизмы взаимного влияния атомов. Межмолекулярные электронные взаимодействия. Внутримолекулярные электронные взаимодействия. Индуктивный и мезомерный эффекты. Сопряженные системы особенности строения. Гиперконъюгация. Пространственные эффекты: пространственные затруднения, напряжение, эффект сближения.
  4. Ароматичность. Аннулены ароматические и неароматические. Круг Фроста. Критерии ароматичности: квантово-химический (сравнение расчетных величин энергии делокализации), энергетический (теплоты гидрирования) и магнитный.
  5. Реакции нуклеофильного замещения. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$  и параллельные реакции отщепления  $E1$  и  $E2$ ,  $E1cB$ . Зависимость протекания реакции по тому или иному механизму от строения углеродного радикала, уходящей группы, действия нуклеофильного реагента и растворителя, Взаимодействие с водой, щелочами, спиртами, аминами, солями кислот и др.
  6. Теория кислот и оснований. Теория Бренстеда-Лоури. Константы ионизации кислот и оснований, понятие о сопряженных кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Понятие о нуклеофильности и основности. «Жесткие» и «мягкие» кислоты и основания, принцип Пирсона, влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений.
  7. Структурная и пространственная изомерия. Оптическая изомерия. Работы Л. Пастера, Вант-Гоффа. Асимметрия (хиральность) молекул. Глицериновый альдегид, проекционные свойства. Относительная конфигурация (D и L-ряды), рацематы, физико-химические свойства изомеров. Абсолютная конфигурация. Система Кана-Ингольда-Прелога (R-,S-система), правило старшинства. Соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода.
  8. Конформации, конформеры, проекции Ньюмена, энергия стабилизации. Конформация низших и высших алканов. Геометрическая изомерия (цис-, транс- и Z, E-номенклатура). Определение порядка старшинства (правило Кана – Ингольда – Прелонга).
  9. Таутомерия (динамическая изомерия) и двойственная реакционная способность органических соединений. Виды таутомерных превращений (конкретные примеры).
  10. Реакции окисления в органическом синтезе. Окисление без разрыва  $\sigma$ -связи в условиях применения различных окислителей и катализаторов. Изменение степени окисления атома углерода. Окисление с разрывом  $\sigma$ -связи.
  11. Реакции восстановления в органическом синтезе.
  12. Реакции присоединения. Электрофильный механизм, роль катализаторов, устойчивость  $\pi$ -комплекса и карбокатионов. Правило Марковникова. Реакции гидрирования, гидрогалогенирования, галогенирования, гидратации. Исключения из правила Марковникова, реакция гидрогалогенирования (радикальный механизм).
  13. Реакции ароматического электрофильного замещения. Образование и устойчивость  $\pi$  и  $\sigma$ -комплексов. Особенности протекания реакций замещения у гомологов бензола (статический и динамический факторы), взаимное влияние алкильных групп и ароматического кольца, примеры реакций. Роль катализаторов. Влияние электронной природы заместителя на ориентацию и скорость реакции. Согласованная и несогласованная ориентации нескольких заместителей в ароматическом кольце.
  14. Реакции ароматического нуклеофильного замещения  $S_Narom$ . (для активированных электроноакцепторными заместителями), ариновый механизм (для неактивированных аренов),  $S_N1$  механизм для солей арилдиазония.

15. Реакции конденсации в органическом синтезе. Щелочной и кислотный катализ. Зависимость условий проведения конденсации от строения карбонильных и метиленовых компонентов. Реакции полимеризации, их особенности.
16. Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.
17. Электронная спектроскопия. Природа спектров, типы электронных переходов, их энергетические характеристики. Понятие о хромофорных группировках, способ изображения УФ спектров.
18. Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие.
19. Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.
20. Алканы. Химические свойства, реакции замещения. Радикальный механизм, его особенности, устойчивость углеводородных радикалов. Реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирования, окисления. Реакция расщепления. Крекинг, пиролиз, особенности их протекания, значение. Методы получения алканов.
21. Алкены. Химические свойства, реакции присоединения. Электрофильный механизм, роль катализаторов, устойчивость  $\pi$ -комплекса и карбокатионов. Правило Марковникова и его объяснение с позиций статического и динамического подходов, исключения из правила Марковникова. Эффект Хараша (радикальный механизм). Реакции полимеризации. Реакции окисления алкенов. Методы получения алкенов.
22. Электронное строение малых циклов. Теория напряжения Байера. Особый вид (банановая). Циклогексан. Конформационная изомерия. Аксиальные и экваториальные связи в конформации кресла.
23. Электронное строение сопряженных диенов, мезомерный эффект, предельные структуры. Механизм электрофильного присоединения к бутадиену и изопрену (кинетический и термодинамический факторы, примеры реакций). Реакция Дильса-Альдера и ее применение в органическом синтезе. Особенности строения натурального и синтетического каучука. Получение и применение синтетического каучука и резины.
24. Третье валентное состояние атома углерода, электронное строение алкинов. Химические свойства. Реакции присоединения, нуклеофильный, электрофильный, радикальный механизмы (примеры реакций). Реакция Кучерова. Правило Эльтекова. Реакции замещения, проявление кислотных свойств, сравнение их силы в ряду алканов, алкенов, алкинов. Методы получения алкинов.
25. Соединения дифенил и трифенилметанового ряда. Синтезы дифенилметана, трифенилметана и их производных. Красители трифенилметанового ряда. Электронное строение соединений и причина изменения окраски в кислой, нейтральной и щелочной среде. Основные химические свойства.
26. Соединения с конденсированными бензольными кольцами (нафталин, антрацен). Электронное строение нафталина, антрацена, предельные структуры, длины связей, энергия стабилизации молекулы, индексы свободных валентностей, ароматичность. Химические свойства. Реакции замещения электрофильный и нуклеофильный механизмы. Правила ориентации в ядре нафталина. Реакции окисления. Нафтолы, нафтохиноны, антрахинон. Получение и особенности химического поведения. Применение.
27. Электронное строение галогеналканов. Сравнительный анализ характеристик  $\sigma$ -связей. Углерод-галоген (фтор, хлор, бром, иод), их реакционная активность. Действие индуктивного эффекта. Виды изомерии. Взаимодействие с водой, щелочами, спиртами, аминами, солями кислот и др. Взаимодействие галогеналканов с металлами

- (получение реактива Гриньяра). Применение металлоорганических соединений для синтеза алканов, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.
28. Непредельные алкилгалогениды. Электронное строение галогенвинила и галогеналлила. Особенности протекания реакций по связям углерод-галоген и по кратной углерод-углеродной связи. Галогенпроизводные ароматического ряда. Электронное строение хлорбензола. Ориентирующее действие галогенов, статистические и динамические эффекты в реакциях электрофильного замещения. Нуклеофильное замещение атома галогена (механизмы  $S_N2$  и элиминирование - присоединение).
  29. Электронное строение предельных и непредельных спиртов. Образование водородных связей. Атомность спиртов. Химические свойства. Кислотно-основные свойства спиртов. Реакции замещения гидроксогруппы, нуклеофильный механизм, возможные побочные реакции, участие катализаторов. Окисление спиртов. Сравнение реакционной способности первичных, вторичных и третичных спиртов. Двух- и трехатомные спирты. Сравнение кислотно-основных свойств. Эфиры простые и сложные, их химические свойства. Способы получения спиртов.
  30. Ароматические спирты и фенолы. Электронное строение и химические свойства. Изменение кислотно-основных свойств в зависимости от природы заместителя и его расположения в ароматическом кольце. Реакции электрофильного замещения по бензольному ядру. Особенности протекания реакций нитрования, галогенирования, сульфирования, алкилирования, окисления. Реакции поликонденсации. Двух- и трехатомные фенолы. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру – Тиману. Способы получения фенолов.
  31. Электронное строение альдегидов и кетонов. Влияние карбонила на подвижность водородного атома, енолизация. Кислотность и основность карбонильных соединений. Химические свойства. Реакции присоединения, нуклеофильный механизм, кислотный катализ. Особенности протекания реакций с синильной кислотой, с гидросульфитом натрия, со спиртами, с аммиаком и его производными. Реакции конденсации. Щелочный и кислотный катализ. Зависимость условий проведения конденсации от строения карбонильных и метиленовых компонентов.
  32. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов в реакциях окисления и восстановления. Взаимодействие с ионами серебра, меди, реакции Каниццаро, Тищенко (механизм аутооксидации, роль катализаторов). Влияние карбонильной группы на реакционную способность ароматического кольца и ее ориентирующее действие в реакциях электрофильного замещения (статический и динамический факторы). Методы получения карбонильных соединений.
  33. Электронное строение карбоксильной группы. Кислотные свойства, константы ионизации, влияние углеродного радикала на проявление кислотных свойств. Реакции нуклеофильного замещения, механизм щелочной и кислотный катализ, возможные побочные реакции, влияние строения субстрата и реагента. Влияние карбоксильной группы на свойства углеродного радикала. Реакция галогенирования (Хелля-Фольгарда-Зелинского) в алифатических кислотах. Методы синтеза карбоновых кислот.
  34. Функциональные производные карбоновых кислот (ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры, амиды). Сравнение реакционной способности производных карбоновых кислот в реакциях нуклеофильного замещения (направление и сила индуктивного и мезомерного эффекта). Реакции гидролиза, аммонолиза, алкоголиза, ацидолиза. Подвижность  $\alpha$ -водородного атома, активность производных кислот как СН кислот.

35. Дикарбоновые кислоты. Взаимное влияние карбоксильных групп, сравнение констант ионизации щавелевой, янтарной и глутаровой кислот. Реакции по карбоксильной группе. Особые свойства кислот (отношение к нагреванию различных кислот). Малоновый эфир. Электронное строение, сила СН-кислоты. Синтез моно- и дикарбоновых кислот на основе малонического эфира.
36. Оксикарбоновые кислоты. Электронное строение и химические свойства. Реакции по спиртовому гидроксилу и карбоксильной группе, влияние гидроксильной группы в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - положениях на кислотные свойства. Особые свойства. Расщепление при действии концентрированной серной кислоты и отношение  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -окси кислот к нагреванию.
37. Оксокислоты. Глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная кислоты). Влияние карбонильной группы на кислотные свойства, константы ионизации. Реакции по карбонильной и карбоксильной группам. Ацетоуксусный эфир. Таутомерия, механизм таутомерного превращения, предельные структуры и мезоформы. Выделение енольной и кетонной форм и их свойств. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира, кетонное и кислотное расщепление.
38. Аминокислоты. Синтез  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислот. Амфотерность. Образование биполярных ионов и внутренних комплексных солей. Реакции, идущие по амино- и карбоксильной группировкам. Различное поведение при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислот. Лактам-лактимная таутомерия. Оптическая активность  $\alpha$ -аминокислот, их биологическая роль.
39. Классификация углеводов. Моносахариды. Изомерия. Кольчато-цепная таутомерия, образование пиранозного и фуранозного цикла. Полуацетальный гидроксил, аномерия ( $\alpha$  и  $\beta$ -формулы), мутаротация, ее механизм. Оптическая изомерия, структурные и проекционные формулы, антиподы, диастереоизомеры. D и L-ряды. Абсолютная конфигурация (R, S-системы). Биологическая активность. Конформационная изомерия пиранозного цикла. Химические свойства моносахаридов.
40. Дисахариды и полисахариды. Два типа дисахаридов: восстанавливающие (гликозидоглюкоза) – мальтоза, лактоза, целлобиоза и невосстанавливающие (гликозидогликозиды) – трегалоза, сахароза. Отличие химических свойств восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов. Реакции по карбонильной и гидроксильной группам. Мутаротация дисахаридов, инверсия и реверсия у сахарозы. Природные биополимеры (крахмал и целлюлоза). Сходства и различия в строении и свойствах. Гидролиз. Применение крахмала и целлюлозы, их переработка.
41. Электронное строение аммиака и аминов. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных, третичных аминов и амидов карбоновых кислот, ароматических аминов. Реакции алкилирования и ацилирования аминов. Четвертичные соли, гидроокиси аминов. Реакции электрофильного замещения по бензольному кольцу. Механизм реакции (статический и динамический факторы). Особенности протекания реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования. Способы получения аминов.
42. Ароматические диазо- и азосоединения. Реакции первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Особенности протекания реакции у алифатических и ароматических аминов. Механизм реакции диазотирования (диазотирующие агенты, строение субстрата, электронное строение диазокатиона). Реакции солей диазония с выделением и без выделения азота. Азокрасители.
43. Нитро- и сульфосоединения алифатического и ароматического рядов. Электронное строение и химические свойства. Восстановление нитро- и сульфогрупп в щелочной и кислой среде. Проявление кислотных свойств. Реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу. Статический и динамический факторы. Реакции нуклеофильного замещения. Способы получения. Реакции нитрования и

- сульфирования, механизм, агенты, влияние строения субстрата на скорость реакции. Нитрование по боковой цепи у гомологов бензола, применение нитросоединений и сульфопроизводных аренов.
44. Пятичленные гетероциклы. Электронное строение в сравнении со строением бензола, фенола и анилина. Предельные структуры, дипольные моменты, ароматичность, критерии ароматичности. Квазиароматические свойства гетероциклов. Химические свойства пятичленных гетероциклических соединений.
  45. Сравнение протекания реакции электрофильного замещения и присоединения у пиррола с анилином, у фурана с фенолом. Кислотные, основные свойства, их активность. Природные соединения, содержащие пиррольный цикл. Строение порфина и его ароматичность. Гемоглобин и хлорофилл, их строение и биологическая роль. Индол, триптофан и их производные. Индоксил, таутомерия. Кубовые красители.
  46. Шестичленные гетероциклы. Электронное строение, предельные структуры, распределение электронной плотности, дипольные моменты и ароматичность. Химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, механизмы, статический и динамический факторы. Сравнение основных свойств пиридина, пиперидина, пиррола и анилина. Биологически активные вещества с пиридиновым ядром.
  47. Пиран и его производные ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиран,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пирон). Псевдоароматический характер гамма-пирона, особенности химического поведения. Бензо- $\gamma$ -пирон (хромон), флаван. Понятие о пигментах цветов, фруктов и ягод (антоцианиды: пеларгонидин, цианидин, дельфинидин). Зависимость окраски антоцианидов от pH среды.
  48. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Оксазол, тиазол, пиразол и имидазол. Электронное строение, граничная структура, ароматичность. Основные и кислотные свойства, реакции замещения и присоединения. Биологическое значение производных: витамины, пенициллин, норсульфазол, гистидин, гистамин, нуклеиновые кислоты и др.
  49. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Диазины: пиридазин (1,2-дiazин), пиримидин (1,3-дiazин), пиразин (1,4-дiazин). Электронное строение, граничные структуры, ароматичность. Основные свойства и реакции замещения, реакционная способность. Биологически активные производные пиримидина (витамины, нуклеиновые кислоты). Пиримидиновые основания: урацил (2,4-диокси-пиримидин), тимин (5-метил-2,4-диокси-пиримидин), цитозин (4-амино-2-оксипиримидин). Лактим-лактаминная таутомерия.
  50. Пурин, ароматическая связь и ароматичность. Основные кислотные свойства, реакции замещения, взаимосвязь между пуриновыми основаниями (аденин-6-аминопурин, гуанин-2-амино-6-оксипурин, ксантин-2,6-диоксипурин, гипоксантин-6-оксипурин) и мочевой кислотой (2,6,8-триоксипурин). Понятие об алкалоидах. Кофеин (1,3,7-триметилксантин), теобромин (3,7-диметилксантин), теofilлин (1,3-диметилксантин).

### Содержание программы

#### Предмет органической химии. Классификация органических соединений и реакций, природа ковалентной связи, основы номенклатуры.

Типы химических связей. Ионная и ковалентная связи. Свойства ковалентной связи. Координационная, донорно-акцепторная и водородная связи, её прочность. Формулы Льюиса. Химическая связь в углеводородах. Гибридизация атомных орбиталей ( $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизация). Примеры. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Эффекты электронных смещений: индукционный эффект, эффект сопряжения. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольное, ион-дипольное,

Вандервальсовы силы. Гомолитические и гетеролитические реакции. Примеры. Понятие о промежуточных частицах-радикалах, карбокатионах, карбанионах. Их строение, устойчивость, реакционная способность. Классификация химических реакций по типу превращения: реакции присоединения, замещения, отщепления, перегруппировки. Примеры. Классификация органических реакций по типу реагента: нуклеофильный, электрофильный, радикальный. Примеры реагентов и реакций. Кислоты и основания в органической химии. Теория Бренстеда. OH, SH, NH и CH-кислоты. Органические основания. Обобщенная теория кислот и оснований. Кислотно-основные реакции Льюиса.

### **Насыщенные или предельные углеводороды (парафины, алканы).**

Предельные углеводороды ряда метана. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия. Радикалы. Методы синтеза (из алкенов, алкинов, из галогенпроизводных по реакции Вюрца, из карбоновых кислот). Химические свойства предельных углеводородов: дегидрирование, крекинг. Строение алканов,  $sp^3$ -состояние атома углерода. Характеристика связей C-C и C-H (длина, энергия, полярность и поляризуемость). Конформация (поворотные изомеры). Способы изображения конформеров. Реакции окисления алканов. Применение алканов. Предельные углеводороды (алканы). Химические и физические свойства: взаимодействие с галогенами, азотной кислотой (механизм реакции), серной кислотой. Сульфюокисление, сульфюхлорирование.

### **Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)**

Алкены. Строение,  $sp^2$  – состояние атома углерода,  $\pi$ -связь. Характеристика связи C=C, её геометрия, длина, энергия, полярность, поляризуемость. Геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия. Физические свойства алкенов. Способы получения алкенов: из алканов, моногалогенпроизводных, дигалогенпроизводных, спиртов, алкинов. Алкены. Гомологический ряд. Номенклатура. Структурная изомерия. Промышленные способы получения: дегидрирование и крекинг парафинов. Лабораторные способы получения: из галогенпроизводных, из спиртов, из ацетиленовых углеводородов. Алкены. Химические свойства алкенов. Гидрирование (понятие о гетерогенном катализе). Реакции присоединения галогенов, галогенводородных кислот, серной кислоты, хлорноватистой кислоты, воды. Электрофильный механизм этих реакций. Строение, устойчивость и реакционная способность карбокатионов. Правило Марковникова и его объяснение. Алкены. Реакции окисления: с образованием окисей, гликолей (реакция Вагнера), окисление с разрывом цепи, озонирование. Реакции радикального присоединения галогенов и HBr к алкенам (перекисный эффект Караша). Этилен, пропилен, бутилены. Их промышленные источники и основные пути химической переработки.

### **Ацетиленовые углеводороды (алкины)**

Ацетиленовые углеводороды. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Природа связи: современные представления,  $sp$ -гибридизация,  $\pi$ -связь. Способы получения: из алканов, галогенпроизводных, карбида кальция, алкилированием ацетилена. Ацетиленовые углеводороды. Химические свойства: гидрирование полное и частичное. Реакции электрофильного присоединения галогенов, галогенводородов, воды (реакция Кучерова). Окисление алкинов. Алкины: реакция винилирования (присоединение спиртов, синильной кислоты, уксусной кислоты). Понятие о нуклеофильном механизме присоединения по тройной связи. Димеризация и полимеризация ацетиленовых углеводородов. Применение.

### **Углеводороды с двумя этиленовыми связями (алкадиены)**

Гомологический ряд диенов. Три типа диеновых углеводородов. Изомерия. Номенклатура. Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями. Дивинил. Изопрен. Способы получения: из гликолей, из спирта (метод Лебедева), из ацетона и ацетилен (метод Фаворского), из изобутилена и формальдегида (метод Принса), дегидрогенизацией нефтяных газов. Строение диенов с сопряженными двойными связями. Физические свойства. Химические свойства сопряженных диенов. Особенности реакции присоединения к алкадиенам: 1,2- и 1,4-присоединение галогенов, галогенводородов, воды. Радикальный и электрофильный механизмы реакций. Диены с сопряженными двойными связями. Реакции окисления. Каталитическое гидрирование и восстановление атомарным водородом. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез). Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Применение алкадиенов.

### **Алициклические соединения (циклоалканы, циклоалкены)**

Циклопарафины. Изомерия. Номенклатура, Нефть как источник получения нафтенов. Методы получения: из дигалогенпроизводных, из солей дикарбоновых кислот, гидрогенизацией ароматических углеводородов, циклизацией парафинов, реакция диенового синтеза. Изомеризация циклов. Циклические углеводороды. Характер углерод-углеродных связей в молекуле циклопропана (банановые связи). Строение циклобутана, циклопентана, циклогексана, типы напряжений, конформации. Химические свойства: реакции присоединения, окисления, замещения.

### **Ароматические соединения**

Ароматические углеводороды ряда бензола. Строение бензола. Номенклатура. Изомерия. Способы получения бензола и его гомологов: ароматизацией парафинов, по реакции Фиттига, Густавсона-Фриделя-Крафтса, перегонкой солей бензойной кислоты со щелочами, алкилированием олефинами, галоидными алкилами, спиртами (механизм реакции). Химические свойства ароматических углеводородов ряда бензола: действие галогенов при различных условиях, гидрирование, окисление бензола и его гомологов. Электрофильное замещение в ароматическом ряду (нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование). Механизм реакций электрофильного замещения. Понятие о сигма- и пи-комплексах. Правила замещения в ряду бензола: активирующее и дезактивирующее влияние заместителей, направляющий эффект заместителей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$  – групп). Согласованная и несогласованная ориентация в ряду дизамещенных бензола. Правила замещения в ряду бензола: активирующие и дезактивирующие заместители, их влияние на направление и скорость электрофильного замещения. Примеры. Механизм реакции нитрования. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин. Получение, строение, активность альфа- и бета-положений в нафталине (реакции нитрования, сульфирования, галогенирования). Восстановление и окисление нафталина.

### **Производные углеводородов. Галогенпроизводные углеводородов**

Предельные галогенпроизводные. Характеристика связи углерод-галоген: длина, энергия, полярность, поляризуемость. Физические свойства. Химические свойства галогеналканов: восстановление, взаимодействие с металлами, реакции отщепления и замещения. Примеры. Галогенпроизводные предельных углеводородов. Реакции отщепления (элимирование). Реакция образования магнийорганических соединений. Реакция Вюрца. Предельные галогенпроизводные. Реакции нуклеофильного замещения галогенов в арилгалогенидах (механизмы  $\text{S}_{\text{N}}1$  и  $\text{S}_{\text{N}}2$ ). Примеры. Три типа галогеналкенов.

Винилгалогениды. Получение из ацетиленовых углеводородов, из дигалогенпроизводных. Строение хлористого винила. Причина инертности атома галогена при углероде с  $C=C$  в реакциях нуклеофильного замещения. Арилгалогениды. Способы получения. Строение и реакционная способность арилгалогенидов. Реакции нуклеофильного замещения галогена в ароматическом ядре. Влияние заместителей на реакционную способность галогенов.

## **Одно- и многоатомные спирты и фенолы**

Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд спиртов. Классификация. Номенклатура. Способы получения: гидролиз галогеналканов, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений, реакция Гриньяра. Строение одноатомных спиртов. Характеристика  $C-O$  и  $O-H$  связей. Водородные связи. Физические свойства. Химические свойства: образование алколюлятов. Нуклеофильность и основность спиртов. Реакция дегидратации (межмолекулярная и внутримолекулярная). 3. Химические свойства предельных одноатомных спиртов. Реакция нуклеофильного замещения (механизм реакции  $S_N1$  и  $S_N2$ ), реакции образования сложных эфиров минеральных и карбоновых кислот. Спирты в промышленном органическом синтезе. Виниловые спирты. Причины неустойчивости виниловых спиртов. Перегруппировка Эльтекова. Виниловый спирт. Производные винилового спирта, способы получения и применение. Двухатомные спирты (гликоли). Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия. Способы получения: из дигалогеналканов, эпоксисоединений. Особенность структуры. Физические и химические свойства. Аллиловые спирты. Способы получения. Высокая реакционная способность аллилового спирта в реакции нуклеофильного замещения. Механизм реакции. Трехатомные спирты. Глицерин. Способы получения. Физические и химические свойства. Применение глицерина и его производных. Одноатомные фенолы. Изомерия. Номенклатура. Способы получения из арилгалогенидов, из сульфокислот, окислением изопропилбензола. Строение фенола. Физические свойства. Одноатомные фенолы. Химические свойства: реакции по гидроксильной группе, реакции замещения гидроксильной группы, реакции по ароматическому кольцу. Реакции конденсации с альдегидами. Фенолформальдегидные смолы. Получение. Применение. Двухатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон). Способы получения. Физические и химические свойства. Применение.

## **Альдегиды и кетоны**

Альдегиды и кетоны жирного ряда. Номенклатура, изомерия, строение. Отличие связи  $C=O$  от  $C=C$ . Получение предельных альдегидов и кетонов (окисление и дегидрирование спиртов, по реакции Гриньяра, оксосинтез, пиролиз солей карбоновых кислот). Физические свойства. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Строение карбонильной группы. Отличие свойств альдегидов от свойств кетонов. Реакции взаимодействия карбонильной группы с азотистыми основаниями. Механизм этих реакций. Окисление и восстановление альдегидов и кетонов. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Реакции альдольной и кротоновой конденсации. Механизм реакции. Реакция Канниццаро. Полимеризация альдегидов. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Номенклатура. Изомерия. Химические свойства реакции нуклеофильного присоединения спиртов, синильной кислоты,  $NaHSO_3$ ,  $PCl_5$ . Механизм реакции. Применение альдегидов и кетонов в органическом синтезе. Ароматические альдегиды и кетоны. Изомерия. Номенклатура. Получение: из дигалогенпроизводных, по реакции Фриделя-Крафтса, по реакции Гаттермана-Коха. Химические свойства: восстановление, окисление, реакция с гидроксиламином, гидразином. Альдегиды и кетоны ароматического ряда. Химические свойства: реакция Канниццаро, бензоиновая конденсация. Конденсация по Перкину,

реакция с ароматическими аминами и фенолами. Реакция окисления и восстановления. Применение ароматических альдегидов и кетонов.

## **Карбоновые кислоты**

Предельные одноосновные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Номенклатура. Измерия. Способы получения: из алканов, алкенов, нитрилов, магнийорганический синтез. Уксусная кислота. Свойства и применение. Предельные одноосновные кислоты жирного ряда. Строение карбоксильной группы. Диссоциация и солеобразование. Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на силу карбоновых кислот. Синтез галогенангидридов, ангидридов, амидов, сложных эфиров. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура. Изомерия. Способы получения. Химические свойства: реакции присоединения, окисления, полимеризации. Акриловая и метакриловая кислоты. Ароматические карбоновые кислоты. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: образование солей, галогенангидридов, сложных эфиров, амидов, декарбоксилирование. Бензойная и толуиловые кислоты. Сложные эфиры. Номенклатура. Изомерия. Получение по реакции этерификации (механизм), из галогеналканов, галогенангидридов, ангидридов кислот. Химические свойства сложных эфиров. Применение. Амиды кислот. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: основность и кислотность, восстановление, взаимодействие с NaOH, гидролиз в кислой, щелочной и нейтральной средах. Применение. Ангидриды карбоновых кислот. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: гидролиз, ацилирование аминов, ароматических соединений, спиртов. Применение. Галогенангидриды кислот. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: гидролиз, ацилирование аминов, ароматических соединений, спиртов. Применение. Соли карбоновых кислот. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: электролиз и пиролиз солей карбоновых кислот. Применение.

## **Многоосновные и замещенные карбоновые кислоты**

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Номенклатура. Особенности физических и химических свойств. Малоновый эфир, его химические свойства и синтезы карбоновых кислот на его основе. Адипиновая кислота. Поликонденсация. Полиэфиры и полиамиды. Двухосновные ненасыщенные кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Физические и химические свойства. Малеиновый ангидрид. Галогензамещенные кислоты. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Влияние местоположения атомов галогена на кислотные свойства (примеры). Химические свойства. альфа-, бета-, гамма-Оксикислоты. Изомерия. Номенклатура. Функциональные производные по карбоксильной и гидроксильной группам. Различия в химических свойствах оксикислот.

## **Нитросоединения**

Нитроалканы. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Классификация. Электронное строение нитрогруппы. Способы получения: нитрованием по Коновалову, парофазным нитрованием, из галогенпроизводных. Нитросоединения жирного ряда. Строение нитрогруппы. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Химические свойства: восстановление, действие щелочей и азотистой кислоты на первичные, вторичные нитросоединения. Нитросоединения алифатического ряда. Таутомерия первичных и вторичных нитросоединений. Механизм таутомерных превращений. Причина подвижности атомов водорода при альфа-углеродном атоме. Конденсация с карбонильными соединениями, азотистой кислотой, реакция со щелочью. Ароматические и жирноароматические нитросоединения: получение, механизм нитрования нитрующей

смесью ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). *o*- и *p*-Динитробензолы в реакциях нуклеофильного замещения. Ароматические нитросоединения. Способы получения: из бензола и его гомологов (нитрование в ядро и в боковую цепь, условия, механизм). Особенности химических свойств ароматических нитросоединений. Влияние нитрогруппы на подвижность заместителей в *o*- и *p*- положениях. Восстановление нитросоединений в кислой, кислощелочной и нейтральной средах. Нитробензол. 2,4 и 2,6-динитротолуолы. Тринитротолуол. Применение.

## **Амины**

Амины жирного ряда. Классификация. Номенклатура. Способы получения: алкилирование аммиака галогеналканами и спиртами, восстановление азотсодержащих соединений (нитроалканов, оксимов, нитрилов и амидов). Строение аминов. Физические свойства. Амины жирного ряда. Химические свойства. Основность. Связь между строением аминов и их основностью. Реакция аминов с минеральными кислотами. Реакция алкилирования и ацилирования аминов. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой. Применение аминов в промышленном органическом синтезе. Амины ароматического ряда. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Способы получения: из нитросоединений (реакция Н.Н. Зинина), из арилгалогенидов. Физические свойства. Амины ароматического ряда. Химические свойства. Влияние бензольного кольца и имеющихся в нем заместителей на основность аминов. Алкилирование и ацилирование аминогруппы, взаимодействие с альдегидами (основания Шиффа). Реакции первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Особенности электрофильного замещения в ароматических аминах. Применение.

## **Диазо- и азосоединения. Азокрасители**

Диазо- и азосоединения. Реакция диазотирования. Условия ее применения. Соли диазония. Строение солей диазония и таутомерные превращения. Физические свойства. Соли диазония. Химические свойства. Реакции протекающие с выделением азота (замещение диазониевой группы). Соли диазония. Реакции без выделения азота. Азосочетание солей диазония с аминами и фенолами. Условия реакции. Понятия об азокрасителях. Аукохромные и хромофорные группы. Примеры азокрасителей.

## **Гетероциклические соединения**

Гетероциклические соединения. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, пиррол, тиофен. Общие способы получения. Из 1, 4-дикарбонильных соединений по Ю.К. Юрьеву. Специфические способы получения. Строение пятичленных гетероциклов. Физические свойства. Пятичленные гетероциклы. Химические свойства: реакции присоединения, отношение к действию кислот и щелочей, реакции электрофильного замещения. Ориентация. Применение. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин. Строение. Ароматичность. Физические и химические свойства: основность, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Применение пиридина и его производных. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Хинолин. Строение. Ароматичность. Физические и химические свойства: основность, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Применение хинолина и его производных.

## **Аминокислоты, пептиды и белки**

Аминокислоты. Классификация и номенклатура. D, L- и R, S-номенклатуры. альфа-, бета-, гамма-Аминокислоты. Важнейшие физические и химические свойства. Амфотерный характер. альфа-Аминокислоты. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Синтез пептидов и полипептидов. Белки. Классификация, структура белков (первичная, вторичная, третичная, четвертичная). Применение.

## Углеводы

Углеводы. Классификация и номенклатура. Глюкоза. Строение и конфигурация. Изомеры глюкозы. Формулы Фишера и Хеурса. Углеводы. Фруктоза, рибоза. Структура. Основные физические и химические свойства. Применение. Углеводы. Дисахариды: мальтоза, лактоза, сахароза. Строение. Свойства. Применение. Углеводы. Полисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза. Строение. Свойства. Применение.

### Рекомендуемая дополнительная литература

1. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. В 2-х книгах. Книга 1. Основной курс. М.: Дрофа, 2008. – 640 с.
2. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: БИНОМ, 2009.
3. Электронная библиотека для высшего медицинского и фармацевтического образования. Т.12: Органическая химия [Электронный ресурс], сост.: Н.Ф. Тюкавкина, А.И. Хвостова; гл. ред. М.А. Пальцев. - М. : Русский врач, 2005. - 1 электрон. диск (CD-ROM). - (ГОУВПО Московская мед. академия им. И.М. Сеченова. Фармацевтический фак. Кафедра органической химии. ЦНМБ).
4. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. В 2-х ч. Ч.1[Электронный ресурс] : доп. УМО по класс. унив. образованию в качестве учеб. пособ. для студентов вузов по спец. "Химия" / под ред. Н.С. Зефирова. - эл. изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Режим доступа: <http://www.book.ru>. - ISBN 978-5-9963-1053-1 (Ч. 1). ISBN 978-5-9963-1054-8 (Ч. 2).
5. Великородов А.В. Органический синтез. Учебное пособие. – Астрахань: ИД «Астраханский университет», 2014.
6. Великородов А.В. Стереохимия. Стереоселективный синтез: учебно-метод. пос.. – Астрахань: ИД «Астраханский университет», 2012.