МИНОБРНАУКИ РОССИИ

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

|  |
| --- |
| **УТВЕРЖДЕНО** |
| кафедрой органической, неорганической и фармацевтической химии |
| «02» сентября 2021 г., протокол № 1 |

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА**

**ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

**«Органическая химия»**

в соответствии с темами диссертаций на соискание ученой степени

кандидата наук

Направление подготовки 04.06.01 Химические науки

Профиль подготовки 02.00.03 Органическая химия

|  |
| --- |
| Программу разработал: |
| д.х.н., профессор Великородов А.В.; |

Астрахань – 2021

Программа кандидатского экзамена составлена в соответствии с приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от [8 октября 2007 г. № 274](http://vak1.ed.gov.ru/common/img/uploaded/files/2012/news/03/Programmy_kandidatskikh_ekzamenov.7z) [(зарегистрирован Минюстом России 19 октября 2007 г., регистрационный № 10363)](http://vak1.ed.gov.ru/common/img/uploaded/files/2012/news/03/Programmy_kandidatskikh_ekzamenov.7z); паспортом научной специальности, [разработанным экспертным советом Высшей](http://old.mon.gov.ru/work/nti/dok/vak/11.11.11-pasporta.pdf) [аттестационной комиссии Министерства в связи с утверждением приказом Минобрнауки](http://old.mon.gov.ru/work/nti/dok/vak/11.11.11-pasporta.pdf) [России от 25 февраля 2009 г. № 59 Номенклатуры специальностей научных](http://old.mon.gov.ru/work/nti/dok/vak/11.11.11-pasporta.pdf) [работников](http://old.mon.gov.ru/work/nti/dok/vak/11.11.11-pasporta.pdf) (редакция от 11 ноября 2011 года).

Программа кандидатского экзамена и список основной и дополнительной литературы обновлен с учетом развития науки, культуры, экономики, техники, технологий и социальной сферы (выписка из протокола заседания кафедры прилагается).

Форма контроля: кандидатский экзамен

Трудоемкость в ЗЕ – в соответствии с учебным планом.

Программу разработал: д.х.н., профессор

ВеликородовА.В.

# СТРУКТУРА ПРОГРАММЫ

1. Пояснительная записка.

Настоящая программа предназначена для лиц, сдающих кандидатский экзамен по специальной дисциплине 02.00.03 – Органическая химия. Программа состоит из двух частей. Первая часть представляет собой основную программу-минимум, утвержденную ВАК. В основу этой части положены основополагающие разделы органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза. Вторая, дополнительная, часть разработана с учетом специализации аспирантов АГУ в таких областях, как разработка новых методов и синтетических подходов к получению сложно построенных конденсированных, спиросочлененных и линейно связанных полигетероциклических соединений на основе карбонильных соединений, поэтому в программу включены вопросы, относящиеся к указанным областям.

Цель экзамена – установить глубину профессиональных знаний соискателя ученой степени, уровень подготовленности к самостоятельной научно-исследовательской работе.

Настоящая программа определяет порядок проведения кандидатского экзамена по специальной дисциплине и состоит из типовой программы, вопросов к кандидатскому экзамену и рекомендуемой литературы. Материал основной программы формирует общую теоретическую базу и обязателен для изучения всеми соискателями ученой степени. Обязательным приложением к настоящей программе является дополнительная программа, разрабатываемая соответствующей кафедрой с учетом профиля диссертационного исследования соискателя. Материал дополнительной программы ориентирован на различные направления подготовки диссертационной работы и изучается в объеме, необходимом для поставленной научной задачи.

## Основные критерии оценивания.

|  |  |
| --- | --- |
| 5  «отлично» | - выставляется аспиранту, если он демонстрирует глубокие знания теоретического и экспериментального материала основной и дополнительной программ и умеет обоснованно излагать свои мысли,  делать необходимые выводы; |
| 4  «хорошо» | - выставляется аспиранту, если он демонстрирует глубокие знания теоретического и экспериментального материала основной и дополнительной программ, однако, возможны единичные ошибки, при этом сам аспирант после замечания комиссии способен обоснованно  излагать свои мысли, делать необходимые выводы; |
| 3  «удовлетворительно» | - выставляется за неполное теоретическое и экспериментальное обоснование материала основной и дополнительной программ, при этом требуются наводящие вопросы комиссии; |
| 2  «неудовлетворительно» | - выставляется аспиранту за полное отсутствие обоснования теоретического и экспериментального материала, грубые ошибки при изложении своего материала исследования. |

**Основная программа (ВАК)**

### Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений 1. Химическая связь и строение органических соединений

* 1. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере --приближения). Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.
  2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертина-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

### Общие принципы реакционной способности

* 1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

* 1. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно- основноеравновесие.ПонятиерН.Кинетическаяитермодинамическаякислотность.

Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

* 1. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольвация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольвации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинстейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри. Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.
  2. Основные типы интермедиатов. Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

### Основные типы органических реакций и их механизмы

* 1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синартетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.
  2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp2-гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.
  3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения SE1, SE2,SEi. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. *Ипсо*-замещение. Кинетические изотопные эффекты.
  4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования Е1 и Е2. Стереоэлектронные требования и стереоспецифичность при Е2- элиминировании. Термическое *син*-элиминирование.
  5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям С=С. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.
  6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлорганических соединений. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний- иммониевым ионам (реакция Манниха).
  7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировка. Перегруппировка Вагнера-Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера-Виллигера.
  8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.
  9. Молекулярные реакции (*цис-транс-*изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатныереакции.
  10. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-диполярное циклоприсоединение.
  11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблюма. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.
  12. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

### Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

* 1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.
  2. Основные пути построения углеродного скелета.
  3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.
  4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.
  5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры

органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

* 1. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.
  2. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. «Зеленая химия». Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

### Компьютерные технологии в органической химии

* 1. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.
  2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы. Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

### Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

* 1. **Алканы**
  2. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.
  3. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтероводородный обмен и галогенирование).
  4. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (α-галогенциклоалканоны).

### Алкены

* 1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолов. Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига-Хорнера-Эммонса). Область применения реакции.
  2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие AdE-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксидировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру (KMnO4) и Криге (OsO4). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: *цис*-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилоловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетныхкарбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

### Алкины

* 1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2- дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).
  2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

### Алкадиены

* 1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.
  2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4- присоединение. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо- реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. *о*-хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]- циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса-Альдера. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов игетероциклов.

### Спирты и простыеэфиры

* 1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.
  2. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).
  3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2- диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.
  4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.
  5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.
  6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.
  7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильны хагентов.

### Альдегиды икетоны

* 1. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.
  2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности C=O-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кротоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфировенолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.
  3. α, β -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β-непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β –непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование β -хлоркетонов и производных оснований Манниха.α-силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

### Карбоновые кислоты и их производные

* 1. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.
  2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.
  3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.
  4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α-галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.
  5. Методы синтеза α,β-непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бромо- и иодо-лактонизация α,β-непредельных карбоновых кислот.

### Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

* 1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.
  2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.
  3. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- итриарилметанов.
  4. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

### Нитросоединения иамины

* 1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).
  2. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).
  3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N- оксидов, их термолиз (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

### Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклическихсоединений

* 1. Пятичленныегетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2- ациламинотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.
  2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса-Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4- метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях сальдегидами.

# Дополнительная программа, разработанная кафедрой в соответствии с темой диссертации

1. **Карбонильные соединения в синтезе гетероциклических соединений.** Методы синтеза и реакционная способность карбонильных соединений в реакциях с нуклеофильными, бинуклеофильными соединениями, реакции гетероциклизации. Полифосфорная кислота как циклизующий агент.
2. **Спектральные и другие физико-химические свойства гетероциклических соединений. Методы исследования.** Электронная спектроскопия поглощения. Колебательная спектроскопия: инфракрасная (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Типы колебаний. Применение характеристических колебаний в ИК спектрах для идентификации органических соединений. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Теоретические основы метода. Магнитный момент ядра. Химический сдвиг и его зависимость от строения молекулы. Спин-спиновое взаимодействие. Протонный магнитный резонанс и его применение для установления структуры органических соединений. Динамический ЯМР-эксперимент. Двумерный резонанс. Масс- спектрометрия. Применение масс-спектрометрии для установления структуры органических соединений.
3. **Применение гетероциклических соединений в научных исследованиях, технологии и медицине.** Применение гетероциклических соединений в терапевтической практике, в сельском хозяйстве и органическом синтезе.
4. **Мультикомпонентные реакции синтеза гетероциклов.** Мультикомпонентные реакции и их значение в современном органическом синтезе. Карбонильные соединения в мультикомпонентных реакциях. Мультикомпонентные реакции Манниха, Биджинелли, Бухера-Бергса, Гевальда, синтез Ганча, мультикомпонентные реакции Кабачника-Филдса, Уги и Пассерини.

3. Литература

*Основная:*

1. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы строение. Углубленный курс для университетов и химических вузов. 2-е изд. В четырех томах. Москва. Лаборатория знаний, 2020.
2. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. В 2-х томах. М.: Дрофа,2010.
3. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х томах. М.: Академкнига,2004.
5. Дж. Джоуль, К. Миллс Химия гетероциклических соединений. М.: Мир.2004
6. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия.в 4-х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний,2004–2005.
7. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.
8. *Дополнительная:*
9. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир.1972.
10. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир,1996.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
12. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия,1988.
13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
14. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. - 456с.
15. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир,1977.
16. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
17. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.684 с.
18. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006. 440 с.
19. Чепчен Д. Практическая органическая масс–спектроскопия. М.: Мир, 1988. 217 с.
20. Великородов А.В. N-Замещенные арил- и гетарилкарбаматы: методы синтеза, строение, реакционная способность и применение. Монография. Астрахань: Изд-во Астраханского гос. Ун-та, 2003. 189с.
21. Гюнтер Р. Введение в спектроскопию ЯМР. // М.: Мир 1989. 290с.
22. Жидкостная колоночная хроматография. Пер. с англ. / под ред. Решетова П. Д., Березкина В. Г. М.: Мир, 1979. Т.1-3.
23. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Ленинград: Химия, 1990. 238с.
24. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л.: Химия, 1964, 180 с.
25. Multicomponent reactions. Edited by J. Zhu, H.Bienaymé. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005 27.<http://www.organic-chemistry.org/topics/multicomponent-reactions.shtm>

28. Rahman M.A. Chalcone: A Valuable Insight into the Recent Advances and Potential Pharmacological Activities // Chemical Sciences Journal, Volume 2011: CSJ-29. 29.<http://www.jpsr.pharmainfo.in/Documents/Volumes/Vol1Issue3/pdf/jpsr01030902.pdf> 30.<http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3210/10/10_chapter%205.pdf> 31.<https://www.academia.edu/Documents/in/Chalcones>

# 5. Перечень вопросов к кандидатскому экзамену

1. Типы связей в органических соединениях.
2. Атомные и молекулярные орбитали. Локализованные и делокализованные молекулярные орбитали.
3. Теория возмущений и ее применение в органической химии. Зарядовый и орбитальный контроль.
4. Концепция ароматичности. Ароматичность по Хюккелю. Ароматичность по Дьюару.
5. Оптическая изомерия. Причины ее возникновения. Энантиомеры и диастереомеры, их свойства.
6. Пространственная конфигурация молекул. Молекулярные модели. Способы обозначения конфигурации. Абсолютная и относительная конфигурация.
7. Конформационный анализ алканов.
8. Геометрическая изомерия. Причины ее возникновения. Номенклатура и свойства геометрическихизомеров.
9. Особенности строения алициклов. Напряжения в циклах. Конформации алициклов. Особенности строения средних циклов. Трансаннулярный эффект.
10. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем.
11. Атропоизомерия.
12. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопныегруппы.
13. Способы получения и разделения энантиомеров.
14. Классификация органических реакций по типу образования и разрыва связей, по типу структурных изменений, по типу реагентов и по соотношению числа молекулреагентов.
15. Эмпирический подход к оценке реакционной способности органических соединений. Принцип линейности свободных энергий. Уравнения Гамета иТафта.
16. Принцип ЖМКО и его обоснование на основе теории возмущений молекулярных орбиталей.
17. Кислотность и основность органических соединений.
18. Влияние природы растворителя на механизм и скорость реакций органических соединений.
19. Основные типы активных промежуточных продуктов органическихреакций.
20. Карбокатионы, их генерация, строение и основные типы реакций. Перегруппировки с частием карбокатионов.
21. Карбанионы и СН-кислоты. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.
22. Свободные радикалы, методы их генерирования и факторы, стабилизирующие их. Типы стабильных свободных радикалов.
23. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.
24. Реакции свободнорадикального замещения у насыщенного атома углерода.
25. Реакции электрофильного присоединения к алкенам и диенам.
26. Реакции ароматического электрофильного замещения.
27. Реакции ароматического нуклеофильного замещения. Реакции прямого нуклеофильного замещения атома водорода.
28. Реакции элиминирования. Механизмы Е1 иЕ2.
29. Полимеризация алкенов и диенов.
30. Нуклеофильное присоединение к двойной связи С=С.
31. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе.
32. Скелетные перегруппировки в карбокатионных интермедиатах (пинаколиновая, ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова).
33. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Лоссеня,Бекмана).
34. Перициклические реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила отбора Вудворда-Хоффмана.
35. Основы фотохимии органических соединений.
36. Стратегия и тактика органического синтеза. Ретросинтетический анализ. Синтоны и их синтетические эквиваленты.
37. Принципы построения углеродного скелета молекул.
38. Методы введения функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.
39. Использование физических методов исследования для установления строения органических молекул.
40. Основные представления об использовании квантово-химических методов к оценке реакционной способности органических соединений.
41. Методы синтеза и реакционная способность алканов.
42. Методы образования двойной связи С=С. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*- алкенов..
43. Методы синтеза и реакционная способность алкинов.
44. Методы синтеза и реакционная способность алкадиенов.
45. Методы образования связи С-О в молекулах органических соединений. Синтез спиртов и простых эфиров и их основные реакции.
46. Методы синтеза альдегидов и кетонов и их реакционная способность.
47. Методы синтеза карбоновых кислот.
48. Методы синтеза, строение и реакции пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом.
49. Индол и его производные. Синтез, свойства.
50. Пиридин и его производные. Методы синтеза и свойства.
51. Хинолин и его производные. Методы синтез и свойства.
52. Пиримидиновые и пуриновые основания. Синтез, биологическое значение.