

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»



Н.В. Кармазина
Н.В. Кармазина

ПРОГРАММА
вступительного испытания по специальной дисциплине
для поступления на обучение по образовательной программе высшего
образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре

**Группа научных специальностей
1.4 Химические науки**

**Научная специальность
1.4.3 Органическая химия**

Разработчики программы:

Гусев А.Н., доктор химических наук, заведующий кафедрой общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Шульгин В.Ф., доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

1. Пояснительная записка

Вступительные испытания по специальности 1.4.3 Органическая химия охватывают стандартные разделы университетских курсов по неорганической химии. Вопросы и структура билетов вступительного испытания приведены ниже

Поступающие в аспирантуру сдают вступительные испытания в соответствии с федеральными государственными требованиями (приказ Минобрнауки РФ от 20.10.2021 г. № 951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре подготовки программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)»).

Вступительные испытания по специальной дисциплине имеют целью проверку уровня профессиональной подготовки поступающих к научно-исследовательской и педагогической деятельности, а также их теоретических и практических навыков.

Вступительные испытания проводятся в форме устного экзамена.

Экзаменационный билет включает 2 вопроса, которые оцениваются по 100-балльной шкале: первый вопрос – 50 баллов, второй вопрос – 50 баллов. Максимальная сумма баллов уменьшается на сумму потерянных баллов за допущенные ошибки и недочеты расчет которых ведется следующим образом:

– полностью отсутствует ответ – снимаются все предусмотренные по данному вопросу баллы;

– за неполный ответ баллы снимаются пропорционально объему неизложенного материала;

– за фрагментарность ответа, отсутствие содержательных связей между отдельными его частями, отсутствие логики в изложении – до 50% баллов;

– за неполное или неправильное определение понятий, категорий, признаков, оснований классификации, ошибки в названиях, неправильное определение субъектов отношений, их правового статуса – до 30% баллов; – за недочеты (неполная характеристика структурного элемента вопроса при изложении существенного материала, нарушение последовательности изложения и др.) – до 20% баллов.

По окончании устного ответа баллы, начисленные за каждое задание с учетом ответов на дополнительные вопросы, суммируются (дробные баллы округляются до целого числа в большую сторону).

Поступающий, набравший менее 50 баллов, выбывает из конкурса

Экзамен оценивается по шкале 100 баллов.

Содержание программы

1. Электронное и пространственное строение органических молекул. Предмет органической химии. Способы изображения молекул органических соединений, структурные и электронные формулы (Г. Льюис). Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях. σ - и π -Связи с участием атомов углерода, физические характеристики связей. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Их электронное и пространственное строение. Электронные эффекты заместителей. Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения. Кислоты и основания (Бренстед, Льюис). Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, простых эфиров, карбоновых кислот, кетонов и аминов. Константа кислотности pK_a , константа основности pK_b . Факторы, влияющие на кислотность и основность органических соединений. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Основы стереохимии. Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R,S-номенклатуры. Абсолютная и относительная конфигурации. Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Диастереомеры.
2. Углеводороды Алканы. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза. Конформации этана, пропана и бутана. Химические свойства. Алкены. Номенклатура. Геометрическая изомерия. Природа двойной связи. Методы синтеза. Химические свойства алкенов. Алкины. Номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов, получение ацетилена. Химические свойства алкинов. Алкадиены. Классификация, изомерия и номенклатура диенов. Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3- диенов. Химические свойства 1,3-диенов: 1,2- и 1,4-присоединение. Термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Строение аллена, реакции присоединения к алленам. Алициклические соединения. Классификация алициклов. Типы напряжения в циклоалканах. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Методы синтеза и особенности химических свойств. Арены. Концепция ароматичности. Строение бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды. Критерии ароматичности. Антиароматичность на примере циклобутадиена. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ориентационные эффекты заместителей. Согласованная и несогласованная ориентация.
3. Галогенпроизводные углеводородов. Изомерия, номенклатура. Способы получения. Реакции нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах. Реакции S_N2 - и S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикальной уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на

скорость SN2 реакций. Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе. Реакции элиминирования.

Классификация механизмов элиминирования: E1, E2 и E1cb. Правила Зайцева и Гофмана.

Сtereoхимия элиминирования. Конкуренция процессов E2 и SN2, E1 и SN1.

Нуклеофильное ароматическое замещение: ариновый механизм и механизм SN2Ar.

4. Спирты и фенолы Спирты. Классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения и химические свойства спиртов. Многоатомные спирты, особенности свойств. Фенолы. Методы получения (кумольный способ получения фенола). Фенолы как OH-кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Химические свойства фенолов.

5. Простые эфиры Номенклатура, изомерия и методы получения. Свойства простых эфиров. Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.

6. Карбонильные соединения Альдегиды и кетоны. Изомерия и номенклатура. Методы получения. Строение карбонильной группы, ее полярность. Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Енолизация их в реакциях галогенирования. Кислотный и основной катализ этих реакций. Двойственная реакционная способность енолятионов. Альдожно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов, конденсация их с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Бензоиновая конденсация. Карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Кислотность, ее зависимость от различных факторов. Химические свойства карбоновых кислот. Функциональные производные карбоновых кислот: галогенангидриды, ангидриды, амиды и нитрилы. Получение и химические свойства. Кетены. Получение и свойства. Сложные эфиры: методы синтеза, химические свойства.

Амины Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения, химические свойства. Ароматические diaзосоединения. Строение и устойчивость солей diaзония. Реакции diaзосоединений с выделением и без выделения азота.

8. Гетероциклические соединения Классификация и основные типы гетероциклических соединений. Пиррол. Индол. Пиридин. Хинолин. Их ароматичность. Особенности химических свойств.

9. Основы биоорганической химии Аминокислоты и белки. Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Свойства аминокислот. Номенклатура и основные принципы синтеза полипептидов.

Первичная, вторичная и третичная структура белков. Сахара. Классификация и стереохимия моносахаридов. Таутомерные превращения D-глюкозы в растворе. Аномеры. Формулы Хеуорса для моносахаридов. Мутаротация D-глюкозы.

Конформации пиранозного цикла. Дисахариды (биозы). Полисахариды - целлюлоза и крахмал. Особенности строения и свойств.

Перечень примерных вопросов к вступительному экзамену

1. Амины. Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения, химические свойства. Ароматические диазосоединения. Строение и устойчивость солей диазония. Реакции диазосоединений с выделением и без выделения азота.
2. Классификация и основные типы гетероциклических соединений. Пиррол. Индол. Пиридин. Хинолин. Их ароматичность. Особенности химических свойств.
3. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами, реакция Буво-Блана. Реакция переэтерификации и сложноэфирной конденсации (Кляйзен). Нитрилы: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами, реакция с магнием- и литийорганическими соединениями.
4. Функциональные производные карбоновых кислот. Хлорангидриды: реакции ацилирования, реакция Розенмунда-Зайцева, реакции с магнием органическими соединениями и литийкупратами. Ангидриды карбоновых кислот: реакции ацилирования, реакция Перкина. Амиды: восстановление, реакция Гофмана и родственные ей. Реакция с азотистой кислотой (Буво). Взаимопревращения амидов и нитрилов.
5. Карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Кислотность, ее зависимость от различных факторов.
6. Химические свойства карбоновых кислот. Галогенирование карбоновых кислот. Декарбоксилирование. Реакция этерификации, реакции с галогенангидридами минеральных кислот их механизм.
7. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм (кислотный и основной катализ).
8. Альдегиды и кетоны. Изомерия и номенклатура. Методы получения. Строение. Реакции с нуклеофилами: водой, бисульфитом натрия, металлоорганическими соединениями, пятихлористым фосфором, спиртами, образование циангидринов, оксимов, гидразонов, азинов, семикарбазонов, еминов, оснований Шиффа, уротропина. Реакция Манниха.
9. Простые эфиры. Номенклатура, изомерия и методы получения. Свойства простых эфиров. α -Оксиды (оксираны). Способы получения. Раскрытие цикла в них под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Краун-эфиры.
10. Фенолы. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Химические свойства фенолов.
11. Ароматические галогенопроизводные. Способы получения. Реакции затрагивающие связь C-Hal. Особенности нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, механизм SN_2 аром, влияние заместителей и природы галогена. Механизм SRN_1 . Взаимодействие арилгалогенидов с металлами. Ариновый механизм (EA).
12. Спирты. Классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения. Химические свойства: кислотные свойства, -ОН- группа в качестве уходящей (замещение на галоген, образование простых эфиров, дегидратация). Многоатомные спирты, особенности свойств.

13. Галогенпроизводные углеводородов. Реакции элиминирования. Механизмы E1, E2 и E1cb. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования. Конкуренция процессов E2 и SN2, E1 и SN1.
14. Галогенпроизводные углеводородов. Изомерия, номенклатура. Способы получения. Реакции нуклеофильного алифатического ряда. Механизмы SN2, SN1, SN2'. Стереохимия. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата; природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость реакций. Межфазный катализ. Амбидентные нуклеофилы.
15. Арены. Концепция ароматичности. Строение бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды. Критерии ароматичности. Антиароматичность на примере циклобутадиена.
16. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ориентационные эффекты заместителей. Согласованная и несогласованная ориентация.
17. Алициклические соединения. Классификация алициклов. Типы напряжения в циклоалканах. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Методы синтеза и особенности химических свойств.
18. Алкадиены. Классификация, изомерия и номенклатура диенов. Бутадиен-1,3; особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов. Химические свойства 1,3-диенов: 1,2- и 1,4-присоединение. Термодинамический и кинетический контроль. Строение аллена, реакции присоединения к алленам.
19. Перициклические реакции. Концепция граничных орбиталей. Правило сохранения орбитальной симметрии. Электроциклические реакции. Сигматропные перегруппировки. Циклоприсоединение. Реакция Дильса-Альдера.
20. Алкины. Номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Химические свойства алкинов: восстановление, электрофильное и нуклеофильное присоединение по тройной связи, олигомеризация ацетилена. Кислотные свойства терминальных ацетиленов, ацетилениды, реактивы Июича.
21. Алканы. Изомерия и номенклатура. Конформации этана и бутана. Химические свойства. Механизм свободно-радикального замещения. Устойчивость свободных радикалов. Реакции алканов в сильноокислых средах.
22. Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Оптическая изомерия, оптическая активность.
23. Энантиомеры. Рацематы. Принципы D,L- и R,S-номенклатур. Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Диастереомеры.
24. Алкены. Природа двойной связи. Номенклатура и изомерия. Принципы Z,E-номенклатуры. Окисление алкенов: эпоксицирование, цис- и транс-гидроксилирование, расщепление связи C=C. Гидрирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение HBr в присутствии перекисей (перекисный эффект Хараца); аллильное галогенирование и окисление.
25. Электрофильное присоединение по связи C=C: кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Устойчивость карбокатионов. Региоселективность и стереохимия

электрофильного присоединения. Гидроборирование, его использование для получения продуктов гидрирования и гидратации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Органическая химия. В 2 томах. Том 1. Учебник для вузов / Академкнига, 2008. - 728 с.
2. Органическая химия. В 2 томах. Том 1. Учебник для вузов / Академкнига, 2008. - 584 с.
3. Бакстон Ш., Роберте С. Введение в стереохимию органических соединений / Мир, 2005. - 312 с.
4. Основы органической химии лекарственных веществ. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. / М.: Мир, 2003. - 192 с.
5. Органический синтез. Наука и искусство / Пер. с англ. Смит В.Н., Бочков А., Кейпл Р. / М.: Мир, 2001. - 573 с

Дополнительная:

1. Логика органического синтеза. В 2т. Т.2.: Примеры и иллюстрации / Ласло Пьер; Пер. с фр. Е.А. Ивановой; Под ред. М.Г. Гольдфельда. - М.: Мир, 1998. - 200с. ил.
2. Логика органического синтеза. В 2т. Т.1: Теоретические представления и основные факты / Ласло Пьер; Пер. с фр. Е.А. Ивановой; Под ред. М.Г. Гольдфельда. - М.: Мир, 1998. - 229 с. и