

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена по специальной дисциплине,
соответствующей научной специальности аспирантуры

1.4.3. Органическая химия

Поступающие в аспирантуру сдают вступительное испытание по специальной дисциплине в устной форме.

Экзамен проводится по билетам, включающим два теоретических вопроса из разных разделов предложенной программы, и развернутое сообщение по теме проводимого научного исследования.

В основу ответа на третий вопрос могут быть положены публикации поступающего в аспирантуру или выполненные ранее выпускные квалификационные или иные исследовательские работы.

Цель третьего задания – оценить навыки и умения в области научно-исследовательской деятельности: а) постановка цели, б) формулировка задач исследования, в) описание материала исследования, г) знание терминологии по теме проводимого исследования, д) владение стилем научного изложения.

Члены экзаменационной комиссии вправе задавать дополнительные уточняющие вопросы, которые могут касаться как фактического, так и теоретического материала.

Ответы на все вопросы оцениваются по одним и тем же критериям.

Введение и теоретические вопросы

1. Предмет органической химии. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова. Типы химической связи.

2. Современные представления о строении органических соединений и взаимном влиянии атомов в молекуле. (гибридизация атомных орбиталей, представление о σ - и π -связях, индуктивный и мезомерный эффекты). Классификация реакций и реагентов.

Ациклические углеводороды

3. Алканы. Номенклатура, изомерия. Способы получения: реакции Вюрца, Дюма, Кольбе. Химические свойства: хлорирование, нитрование, сульфирование, сульфохлорирование, сульфоокисление. Представление об алкильных радикалах и их стабильности, механизм S_R . Применение алканов.

4. Алкены. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения алкенов: дегидрирование алканов, дегидрогалогенирование, галогензамещенных алканов, дегидратация спиртов. Химические свойства алкенов: присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов, воды, хлорноватистой кислоты. Механизм реакции Ad_E . Правило В.В.Марковникова. Представление о карбокатионах и их устойчивости. Радикальные реакции алкенов. Эффект Хараши. Полимеризация алкенов. Применение алкенов.

5. Алкадиены. а) Алкадиены с кумулированными связями. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения кумуленов и их химические свойства. б) Алкадиены с сопряженными связями. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения сопряженных алкадиенов. Химические свойства алкадиенов: присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов, воды. Особенности реакций Ad_E в ряду сопряженных алкадиенов. Реакция Дильса-Альдера. Полимеризация сопряженных алкадиенов. в) Алкадиены с изолированными кратными связями.

6. Алкины. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения алкенов. Химические свойства алкинов: присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов, воды (реакция Кучерова, правило Эльтекова), карбонильных соединений. Замещение атома водорода в терминальных алкинах.

Циклические углеводороды

7. Циклоалканы. Номенклатура, изомерия, строение. Теория напряжения Байера. Способы получения циклоалканов. Химические свойства циклоалканов. Особенности химического поведения циклопропана.

8. Арены. Комплекс ароматичности. Правило Хюккеля. а) Бензол и его гомологи. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения. Химические свойства бензола: нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу, роль катализатора. Механизм реакций электрофильного замещения. Понятие о π - и σ -комплексах. Ориентация в ряду замещенных бензола. Ориентанты I и II рода. Согласованная и несогласованная ориентация. Окисление гомологов бензола. Применение бензола и его гомологов. б) Нафталин. Способы получения и химические свойства. Применение нафталина и его производных. в) Антрацен. Номенклатура. Способы получения и химические свойства. г) Фенантрен. Способы получения и химические свойства. д) Бифенил. Способы получения и химические свойства. Атропизомерия в ряду производных бифенила. е) Производные трифенилметана. Получение. Химические свойства. Представление о трифенилметильных радикалах, анионах и катионах. Влияние заместителей на их устойчивость. Красители трифенилметанового ряда.

Галогензамещенные углеводороды

9. Галогеналканы. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения в ряду галогеналканов. Механизмы реакций S_N1 и S_N2 . Влияние структуры галогензамещенного углеводорода на возможность реализации указанных механизмов. Особенности замещения галогенов в аллильном и бензильном положениях. Реакции элиминирования в ряду галогеналканов. Правило Зайцева. Механизмы реакций $E1$ и $E2$.

10. Галогеналкены. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения. Химические свойства. Особенности замещения галогена в винильном положении. Галогенарены. Номенклатура, строение. Способы получения. Химические свойства. Механизмы нуклеофильного замещения галогена в ряду галогенаренов.

Гидроксилсодержащие соединения

11. Спирты. а) Одноатомные спирты. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения спиртов. Физические свойства спиртов. Ассоциация. Химические свойства спиртов: замещение водорода в гидроксильной группе, замещение гидроксильной группы, дегидратация, окисление спиртов. б) Многоатомные спирты. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения многоатомных спиртов на примере этиленгликоля и глицерина. Химические свойства многоатомных спиртов. Применение многоатомных спиртов.

12. Фенолы. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения фенолов. Химические свойства: реакции гидроксильной группы и реакции бензольного кольца. Взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Применение фенолов. Феноло-формальдегидные смолы.

13. Простые эфиры. Номенклатура, изомерия, строение. Способы получения простых эфиров. Химические свойства простых эфиров. Получение и химические свойства оксиранов. Реакции расщепления углерод-кислородной связи.

Карбонильные соединения

14. Альдегиды и кетоны. Номенклатура, изомерия. Способы получения. Строение карбонильной группы. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе альдегидов и кетонов (Ad_N) воды, спиртов, циановодорода, гидросульфита натрия. Реакции альдегидов и кетонов с азотсодержащими нуклеофилами. Получение оксимов, оснований Шиффа, гидразонов, семикарбазонов, тиосемикарбазонов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями. Реакции конденсации (альдольная, кротоновая, Гейтера-Кляйзена, Канниццаро, Кневенагеля). Реакции углеводородных радикалов альдегидов и кетонов. Реакции окисления и восстановления. Реакции полимеризации и поликонденсации с участием альдегидов и кетонов.

15. Непредельные альдегиды и кетоны, кетены. Способы получения. Особенности реакций присоединения к непредельным альдегидам и кетонам. Реакции кетенов с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

16. Методы синтеза дикарбонильных соединений. Различие химических свойств α -, β -, γ -дикарбонильных соединений. Кето-енольная таутомерия. Применение дикарбонильных соединений для синтеза гетероциклов.

17. Получение о- и п-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлороводорода, анилина, уксусного ангидрида, спиртов, реакция с диенами. Восстановление хинонов. Комплексы с переносом зарядов. Антрахинон. Получение и свойства. Ализарин.

Карбоновые кислоты

18. Монокарбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия. Физические свойства. Способы получения. Строение карбоксильной группы. Кислотные свойства монокарбоновых кислот в зависимости от природы углеводородного радикала. Химические свойства монокарбоновых кислот: реакции карбоксильной группы и углеводородного радикала. Непредельные монокарбоновые кислоты. Номенклатура, получение, свойства.

19. Производные монокарбоновых кислот: сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды. Синтез и химические свойства.

20. Предельные и непредельные дикарбоновые кислоты. Номенклатура, изомерия, синтез и свойства. Малоновая кислота и ее дитиловый эфир. Синтезы на его основе.

Галоген-, окси- и оксокарбоновые кислоты

21. Галогензамещенные карбоновые кислоты и их производные. Номенклатура, изомерия. Синтез α -, β -, γ -галогенкарбоновых кислот. Химические свойства. Реакции Реформатского и Дарзана. Гидроксизамещенные кислоты. Номенклатура, изомерия. Синтез α -, β -, γ -гидроксикислот и их химические свойства. Особенности поведения α -, β -, γ -гидроксикислот. Фенолокислоты, номенклатура, изомерия, получение, химические свойства.

22. Стереои́зомерия гидроксикислот с одним и двумя асимметрическими атомами углерода. D,L и R,S-номенклатура. Методы разделения рацематов. Ассиметрический синтез.

23. Оксокислоты. Номенклатура, изомерия. α -Оксокислоты. Синтез, химические свойства. Глиоксиловая и пировиноградные кислоты. β -Оксокислоты и их эфиры. Синтез. Ацетоуксусная кислота и ее эфир. Строение. Кето-енольная таутомерия. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира. Левулиновая кислота, как представитель γ -оксокислот. Синтез и свойства.

Углеводы

24. Классификация углеводов. Моносахариды. Номенклатура. Химические свойства. Стереоизомерия моносахаридов. Линейные и циклические формы моносахаридов. Формулы Фишера и Хеурса. Аномеры и эпимеры. Удлинение и укорочение углеродной цепи в моносахаридах. Гликозиды.

25. Дисахариды. Мальтоза, целлобиоза, лактоза, трегалоза, сахароза. Строение и свойства. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза. Строение и свойства.

Азотсодержащие органические соединения

26. Нитросоединения. Номенклатура. Получение и химические свойства. Реакции нитрогруппы и углеводородного радикала.

27. Амины. Классификация и номенклатура. Способы получения первичных, вторичных и третичных аминов. Основность аминов. Влияние природы и количества углеводородных радикалов на основность аминов. Химические свойства аминов. Амины как нуклеофильные реагенты. Отношение аминов к азотистой кислоте. Ароматические амины. Синтез и свойства.

28. Получение и химические свойства алифатических диазосоединений. Применение диазосоединений в органическом синтезе.

29. Получение солей диазония. Отношение солей диазония к изменению кислотности среды. Реакции солей диазония с выделением азота. Реакции солей диазония без выделения азота. Реакции азосочетания. Азо- и диазосоставляющие. Сочетание с аминами и фенолами, условия. Азокрасители.

30. Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Получение α -, β -, γ -аминокислот и их химические свойства.

Гетероциклические соединения

31. Пятичленные гетероциклы. Фуран, пиррол, тиофен. Получение. Строение пятичленных гетероциклов и их химические свойства. Своеобразие реакций электрофильного замещения. Окисление и восстановление пятичленных гетероциклов. Индол. Синтез и химические свойства.

32. Шестичленные гетероциклы. Пиридин. Получение пиридина и его гомологов. Строение. Химические свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Получение и реакции N-оксида пиридина. Реакции окисления и восстановления пиридина и его гомологов. Хинолин и изохинолин. Методы синтеза и химические свойства.

Основная литература

1. Березин Б.Д. Органическая химия в 2 ч. Часть 1: учебник для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. 2-е изд. М.: Юрайт, 2021. 313 с. ISBN 978-5-534-03830-9.

2. Березин Б.Д. Органическая химия в 2 ч. Часть 2: учебник для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. 2-е изд. М.: Юрайт, 2020. 452 с. ISBN 978-5-534-03832-3.

3. Дрюк В.Г. Органическая химия: учебное пособие для вузов / В.Г. Дрюк, В.Г. Карцев, В.П. Хиля. 3-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 502 с. ISBN 978-5-534-08940-0.

Дополнительная литература

1. Вшивков А.А. Органическая химия. Задачи и упражнения: учебное пособие для вузов / А.А. Вшивков, А.В. Пестов; под научн. ред. В.Я. Сосновских. М.: Юрайт, 2019; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 343 с. (Университеты России). ISBN 978-5-534-01618-5.
2. Каминский В.А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы: учебное пособие для академического бакалавриата / В.А. Каминский. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 289 с. (Авторский учебник). ISBN 978-5-534-02896-6.

Составитель программы: профессор С.Н. Шуров.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета ПГНИУ.