

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ М. Е. ЕВСЕВЬЕВА»



ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ
НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ
04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность Органическая химия

Саранск 2019

Программа подготовлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовка кадров высшей квалификации) утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от «30» июля 2014 г. № 869, изменениями в ФГОС ВО по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденными приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от «30» апреля 2015 г. № 464 и учебным планом МГПИ.

Составитель рабочей программы:

Ямашкин Семен Александрович, доктор химических наук, профессор кафедры химии, технологии и методик обучения.

Рабочая программа утверждена на заседании кафедры химии, технологии и методик обучения протокол № 1 от 28 августа 2019 г.

И.о. зав. кафедрой химии, технологии и методик обучения

«28» 08 2019 г.

О. А. Ляпина

Программа утверждена на заседании совета естественно-технологического факультета протокол № 1 от «28» августа 2019 г.

Председатель совета факультета

«28» 08 2019 г.

Н. В. Жукова

СОГЛАСОВАНО:

Начальник Управления

научной и инновационной деятельности

«26» 09 2019 г.

П. В. Замкин

Пояснительная записка

К освоению программы аспирантуры направления подготовки 04.06.01 Химические науки (направленность «Органическая химия») допускаются лица, завершившие образование в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования ступеней специалист, магистр.

Отбор содержания вопросов для вступительного испытания основывается на необходимости определения готовности абитуриента к освоению двух основных видов деятельности в области химии: научно-исследовательской и преподавательской.

В ходе ответов на предлагаемые вопросы абитуриенту следует показать владение общенаучными и профессиональными компетенциями, отражающими знание основных положений и принципов химической науки; владение основными методами естественно-научного исследования; умение применять положения и выводы в области химической науки в своей профессиональной деятельности.

Цель вступительного испытания – определение уровня готовности абитуриентов к поступлению в аспирантуру, владение категориальным аппаратом органической химии.

Основные задачи испытания:

- диагностировать уровень сформированности методологической культуры абитуриента;
- выявить уровень владения знаниями по органической химии, а также понимание современной проблематики данной науки;
- активизировать на поиск научной проблематики для потенциального научного исследования.

Поступающий в аспирантуру должен:

иметь представление:

– о связи строения и химических свойств органических соединений; о различных способах представления химической информации: описательном, географическом, лабораторном;

знать:

- основные понятия органической химии;
- принципы классификации и номенклатуры органических соединений;
- типы химических связей, химические особенности различных систем с σ - и π -связями;
- строение органических соединений, учение о связи строения с реакционной способностью органических соединений;
- основные типы и механизмы органических реакций;
- классификацию, методы синтеза, физические и химические свойства, пути использования важнейших классов органических соединений: углеводородов и их галогенпроизводных, серу- и азотсодержащих органических соединений, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, кислот, элементоорганических соединений, гетероциклических соединений,

важнейших природных соединений;

уметь:

– объяснять причины протекания реакций в том или ином направлении с учетом основных теоретических принципах;

– объяснять стереохимическую направленность превращений органических соединений;

– сравнивать реакционную способность органических соединений в реакциях различного типа;

– пользоваться современными физико-химическими методами доказательства строения органических соединений;

– использовать знания, полученные при изучении дисциплины для целей естественно-научного образования и воспитания школьников;

– аргументировать научную позицию при анализе антинаучных утверждений в сфере использования достижений современной науки;

владеть:

– навыками грамотной работы с органическими веществами, с учетом техники безопасности;

– понятийно-категориальным аппаратом химических наук; системой знаний о современных проблемах органической химии;

– основами системного подхода к изучаемым и наблюдаемым явлениям;

– системой знаний о связи химических свойств органических соединений;

– строением скелета молекулы и её пространственной организацией;

– химическим научным языком и различным системами номенклатуры;

– различными способами представления химической информации: описательным, географическим, лабораторным.

Структура и форма вступительного экзамена.

Вступительный экзамен в аспирантуру проводится в устной форме и предполагает:

– собеседование по вопросам в соответствии с предлагаемой программой;

– защиту реферата по органической химии.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Введение в органическую химию

1.1. Предмет и задачи органической химии

Предмет и задачи органической химии. Современные проблемы органической химии. Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

1.2. Строение органических соединений

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы.

Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры. Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Энантиомеры с осью хиральности на примере алленов и дифеновых кислот. Плоскостная хиральность на примере пара-циклофанов.

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

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих π -связи. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

1.3. Химические реакции органических соединений

Реакции b -эlimинирования. Классификация механизмов b -эlimинирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление эlimинирования. Стереохимия E2 элиминирования: син- и анти-процессы. Конкуренция E1 и SN1, E2 и SN2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций эlimинирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

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

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов.

1.2. Строение органических соединений

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы.

Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры. Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Энантиомеры с осью хиральности на примере алленов и дифеновых кислот. Плоскостная хиральность на примере пара-циклофанов.

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

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих π -связи. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

1.3. Химические реакции органических соединений

Реакции β -эlimинирования. Классификация механизмов β -эlimинирования. Направление E2 элимирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элимирования. Стереохимия E2 элимирования: син- и анти-процессы. Конкуренция E1 и SN1, E2 и SN2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элимирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

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

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов.

Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Производные поливалентного иода. Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения.

Механизм присоединения-отщепления (SNAr). Примеры SNAr реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s-комpleksы Мейзенгеймера и их строение. Использование SNAr реакций в органическом синтезе.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

SAr1-Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм SRN1 в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

2. Физические методы исследования в органической химии

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Возможности ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей C-H, нехарактеристичность

колебаний связей С-С; алкены – характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания С=С от различных факторов; алкины, ароматические соединения – характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания С-Н; карбонильные соединения – характеристические частоты, влияние сопряжения связей С=О с другими кратными связями.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развертки и в импульсном режиме. Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Прямое и косвенное спин-спинового взаимодействия. Релаксация, времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации. Относительные интенсивности сигналов. Шкала химических сдвигов ^1H в органических соединениях. Химические сдвиги ^{13}C для органических молекул. Химическая и магнитная эквивалентность ядер, симметрия и хиральность – их проявления в спектрах ЯМР. Выявление гомотопных, энантиотопных и диастереотопных групп по спектрам ЯМР. Динамическая спектроскопия ЯМР. Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей С-С и "частично двойных" связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен.

Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия.

Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

3. Получение и свойства углеводородов

3.1. Алканы

Природа С-С и С-Н связей, sp^3 -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алkenов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

Поведение алканов в суперкислой среде, ион метония. Ионные реакции алканов: дейтероводородный обмен и галогенирование в суперкислой среде.

3.2. Алкены

Природа двойной углерод-углеродной связи, sp^2 -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, Е-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термолизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантолигенатов (Чугаев). Методы регио- и стереоселективного создания C=C связи на базе илидов фосфора (методы Виттига и Уэдсворт-Хорнера-Эммонса). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Стереоселективное восстановление алкинов. Восстановление карбонильных соединений по Мак-Мурри.

Гетерогенное гидрирование, катализаторы процесса (металлы, оксиды, смешанные оксиды). Формы катализаторов: мелкодисперсные металлы (черни, катализатор Ренея), коллоидные системы (никель Р1 и Р2), нанесенные катализаторы. Гидрирование при высоком и низком давлении. Зависимость скорости и стереохимии процесса гидрирования от природы катализатора и строения субстрата. Селективность гидрирования. Понятие о гаптофильности.

Побочные реакции в процессе гидрирования C=C-связей: гидрогенолиз простых связей C-N, C-O, C-Cl. Использование гидрогенолиза в синтетических целях. Каталитические яды.

Гомогенное гидрирование алкенов. Катализаторы и механизм процесса. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты (дисиамил- и тексилбораны, 9-BBN). Обратимость гидроборирования, изомеризация алкильных групп. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп в молекуле.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение.

Озонолиз алkenов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алkenов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции.

Кatalитическая полимеризация алkenов на катализаторах Циглера-Натта.

3.3. Алкадиены

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей. π -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам. Особенности химических свойств 1,4-диенов, 1,5-диенов (перегруппировка Коупа).

Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера как одна из “мощных реакций” ([4+2]-циклоприсоединение) для создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. о-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэlimинирование. Ретро-реакция. Катализ в реакции Дильса-Альдера.

Полимеризация алkenов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

Алены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

3.4. Алкины

Природа тройной связи, sp-гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс-алkenов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алkenов в реакциях электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза

высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами (Соногашира).

3.5. Арены

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензо-производные. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона цикlopентадиенилия.

Ароматические катионы и анионы C3-C9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Берчу, восстановление по Берчу нафталина. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

3.6. Галогеналканы, нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор.

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (SN1- и SN2-механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в SN1- и SN2-процессах.

Реакции нуклеофильного замещения SN2-типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия SN_2 -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в SN_2 -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алkenов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции SN_1 типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость SN_1 -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в SN_1 -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Внутrimолекулярная радикальная циклизация алкенил- и алкенилгалогенидов под действием трибутилолово-гидрида.

4. Кислородсодержащие органические соединения

4.1. Спирты и простые эфиры

Одноатомные спирты. Методы их получения из алkenов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые HO-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Методы получения одноатомных спиртов из алkenов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алkenов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе. Перегруппировка триалкиловых эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфоновых кислот (Арбузов) как последовательность двух реакций нуклеофильного замещения.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Методы Моффетта (дициклогексилкарбодиимид) и Сверна (трифтормукусный ангидрид). Синтез ароматических альдегидов изベンзилгалогенидов через четвертичные аммониевые соли (Соммле).

Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая

перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алcoxимеркурирование алканов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидроксипероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

Синтез краун-эфиров, их применение в органическом синтезе.

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

Тиолы. Получение и важнейшие свойства: кислотность, нуклеофильность, отношение к окислителям. Тиоэфиры, получение солей сульфония. Илиды серы и их реакция с альдегидами (Кори-Чайковский).

4.2. Фенолы

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как HO-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и O-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталеины: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салациловый альдегид). Превращение аллиловых эфиров фенолов в аллилфенолы как пример термической [3,3]-сигматропной перегруппировки (Кляйзен).

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

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Okисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

Химические свойства хинонов: реакции 1,4-присоединения, взаимодействие с гидроксиламином, фотохимическое ацилирование. Хингидрон как пример донорно-акцепторного комплекса.

4.3. Альдегиды и кетоны

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алканов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алканов. Промышленное

получение уксусного альдегида (Вакер-процесс) и формальдегида. Ацилирование и формилирование аренов.

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

Кето-енольная тautомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации хиральных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алкоголятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов (Сторк) и α,β -непредельных альдегидов и кетонов. Строение енолятов (олигомерные структуры). Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления.

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (O - и C -алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между α,b - и b,γ -енонаами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм и стереохимия реакции. Методы получения илидов фосфора. Реакция Уэдворта-Хорнера-Эммонса на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Meerweinu-Ponndorfу-Verлею. Диспропорционирование альдегидов по Каннищаро (механизм). Перекрестная реакция Каннищаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды. Хемоселективность восстановления алкоси-гидридами алюминия. Понятие о супергидридах (гидридах бора): L- и LS-селектриды как стереоселективные восстановители.

Окисление карбонильных соединений. Аутоокисление. Окисление кетонов пероксидами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакции.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с “активной метиленовой группой” (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов,

область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -енонам (реакция Михаэля).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкили диарилкуратров, аминов, цианистого водорода, галогенодородов. Эпоксидирование β -непредельных кетонов по связи C=C.

Сопряженное присоединение енолятов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Выбор оптимальной комбинации реагентов. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение β -хлоркетонов и оснований Манниха. Енамины в реакциях аннелирования.

Спиро-аннелирование через эпоксиды (с помощью илидов серы).

4.4. Карбоновые кислоты

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алkenов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Реакции карбоновых кислот. Декарбоксилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -иодидов по Хундиккеру. Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголяз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с

металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетены. Получение, свойства и применение в качестве ацилирующих агентов.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$). Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магний- и литийорганическими соединениями.

Амиды. Методы получения: ацилирование амиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о сектетных перегруппировках.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутrimолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Применение trimетилхлорсилана. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Двухосновные карбоновые кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалканов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилированиемалоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Декарбоксилирование производных малонового эфира в присутствии нуклеофильного катализатора (метод Крапчо).

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

α,β -Непредельные двухосновные кислоты, методы их синтеза: дегидратация β -гидроксикилот, конденсации Перкина (синтез коричных кислот) и Кневенагеля, реакция Витига. Свойства α,β -непредельные двухосновных кислот: реакции присоединения по двойной связи $C=C$ (включая реакцию Михаэля), изомеризация малеиновой и фумаровой кислот.

Стереохимия присоединения галогена и гидроксилирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (перманганат).

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

5. Азотсодержащие органические соединения

5.1. Нитросоединения

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

CH-Кислотность и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины. Нитроновые кислоты и применение их солей в конденсации с альдегидами (Анри). Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

5.2. Амины

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциус). Восстановительное аминирование кетонов, в том числе по Лейкарту (взаимодействие кетонов с формиатом аммония).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

5.3. Диазосоединения

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

Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор, бром, иод, и водород. Синтез биарилов по Гомбергу. Синтез металлоорганических соединений (Несмейнов).

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители, pH-индикаторы.

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

6. Циклические органические соединения

6.1. Циклоалканы

Классификация алициклов. Строение циклопропана, циклобутана, цикlopентана и циклогексана. Конформационная подвижность цикlopентана (псевдовращение).

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

Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность: реакции замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда цикlopентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация 1,3-бутадиена).

6.2. Гетероциклические соединения

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

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр).

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфирина. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Индол. Синтез производных индола из арилгидразинов и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование, аминометилирование по Манниху. Образование металлических производных (индол-натрий и индол-магнийгалогениды). Гидроксииндолы в природе. Индиго.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Хинолин как основание. Взаимодействие хинолина с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в хинолине: нитрование, сульфирование и галогенирование.

Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия, гидроксидом калия и фениллитием.

Таутомерия 2- и 4-гидроксикиридинов и -хинолинов. Протонная подвижность атомов водорода в метильных группах 2- и 4-метилпиридинов и -хинолинов. 2-Метилпиридины и -хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

7. Природные органические соединения

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и -фуранозы. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Понятие о циклических олигосахаридах на примере циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов.

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

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

Стероиды как производные пергидроциклогептаноферантрена. Андрогены (C19), эстрогены (C18), гормоны коры надпочечников (C21 глюко- и минералокортикоиды). Понятие о различиях в их строении и функции в организме (без точных формул).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Жукова, Н. В. Основы органической химии [Текст] : учеб.пособие / Н. В. Жукова, Е. А. Алямкина, С. А. Ямашкин ; Мордов. гос. пед. ин-т. - Саранск, 2012. - 353 с.
2. Иванов, В. Г. Органическая химия [текст] : учеб.пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. - 6-е изд., стер. - М. : Академия, 2010. - 624 с.
3. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 4-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 567 с. — Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
4. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 4-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 623 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
5. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 3 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 544 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
6. Реутов, О. А. Органическая химия [Электронный ресурс] В 4 ч. Ч. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. - 2-е изд., испр. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 726 с. – Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

Дополнительная литература

1. Джоуль, Д. Химия гетероциклических соединений / Д. Джоуль, К. Миллс. – М. : Мир, 2009. – 728 с.
2. Вилков, Л. В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин - М. :Выssh. шк., 2003. - 366 с.
3. Зайцев, Б. Е. Применение ИК-спектроскопии в химии. Конспект лекций / Б. Е. Зайцев, О. В. Ковальчукова, С. Б. Страшнова. – М. : Российский университет дружбы народов, 2008 – 152 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
4. Травень, В.Ф. Органическая химия. В 2-х т. Т. 1. : учебник для вузов / В. Ф. Травень. – Академкнига, 2008. – 728 с.
5. Юровская, М. А. Основы органической химии / М. А. Юровская, А. В. Куркин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 236 с. – Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
6. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии: Учебное пособие для вузов / А. Е. Агрономов – М. : Химия, 1990. – 560 с. (Допущено Государственным комитетом по народному образованию СССР)
7. Карпицкая, Л. Г. Органический синтез. Введение в лабораторный практикум : методические рекомендации / Л. Г. Карпицкая, В. П. Васильева ; - Томск : Изд-во ТГПУ, 2007. - 35 с.

8. Жукова, Н. В. Основы органической химии [Текст] : учеб.пособие / Н. В. Жукова, Е. А. Алямкина, С. А. Ямашкин ; Мордов. гос. пед. ин-т. - Саранск, 2012. - 353 с.
9. Иванов, В. Г. Органическая химия [текст] : учеб.пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. - 6-е изд., стер. - М. : Академия, 2010. - 624 с.
10. Смит В. Органический синтез / В. Смит, А. Бочков, Р. Кейпл. - М. : Мир, 2001. – 561 с.
11. Титце, Л. Препартивная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 2004. – 704 с.

Список рекомендуемых электронных изданий и ресурсов

1. Апарнев А. И. , Лупенко Г. К. , Александрова Т. П. , Казакова А. А. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : Учебное пособие. – Новосибирск: НГТУ, 2013. – 104 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
2. Боженко К. В. Основы квантовой химии. [Электронный ресурс] : Конспект лекций литература для ВУЗов. – М.: Российский университет дружбы народов, 2010. – 126 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
3. Гаркавая Н. Н. , Артеменко А. И. , Дробницкая Н. В. , Тикунова И. В. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа [Электронный ресурс] : Учебное пособие. - М.: Абрис, 2012. -313 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
4. Горшков, В. И. Основы физической химии [Электронный ресурс] : учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. - 4-е изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 407 с. Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
5. Кукушкина И. И. , Митрофанов А. Ю. Коллоидная химия [Электронный ресурс] : учебное пособие. - Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2010. – 216 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
6. Майстренко В. Н. , Клюев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей [Электронный ресурс] : учебное пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 325 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
7. Мельников А. А. Проблемы окружающей среды и стратегия ее сохранения [Электронный ресурс] учебное пособие. - М.: Академический проект, 2009 с. – 744 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
8. Мохов А. И. , Шурыгина Л. И. Лабораторный практикум по неорганической химии. Часть 1. [Электронный ресурс] : Учебное пособие. - Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2011. – 127 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
9. Пинчук Л. Г., Зинкевич Е. П., Гридина С. Б. Биохимия. [Электронный ресурс] - Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2011. - 364 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>
10. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]

/ О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. - 4-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 567 с. — Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

11. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 2 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 4-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 623 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

12. Реутов О. А. Органическая химия: в 4 ч. Ч. 3 [Электронный ресурс] / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 544 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

13. Реутов, О. А. Органическая химия [Электронный ресурс] В 4 ч. Ч. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. - 2-е изд., испр. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 726 с. – Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

14. Шевницына Л. В. , Апарнев А. И. , Синчурина Р. Е. Неорганическая химия. Задачи и упражнения для выполнения контрольных работ. [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие. – Новосибирск: НГТУ, 2013. – 107 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

15. Ярышев Н. Г. , Панкратов Д. А. , Токарев М. И. , Камкин Н. Н. , Родякина С. Н. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс] - М.: Прометей, 2012. – 159 с. - Режим доступа: <http://www.biblioclub.ru>

16. ABC-Chemistry : Бесплатная научная химическая информация [Электронный ресурс]. В каталоге собрана информация об известных химических научных журналах, предоставляющих бесплатный доступ к полным текстам опубликованных статей. – Режим доступа :<http://abc-chemistry.org/ru/index.html>

17. Бесплатный курс химии.[Электронный ресурс]. Электронный учебник по общей и неорганической химии : теоретические основы, большое количество задач с решениями, справочные материалы, домашние задания, рекомендации к экзаменам. – Режим доступа: <http://www.anriintern.com/chemistry/intro.shtml>

18. Химия: открытый колледж [Электронный ресурс]. На сайте в открытом доступе размещен учебник курса «Открытая Химия 2.6» («Учебник»), интерактивные Java-апплеты («Модели»). В разделе «Таблица Менделеева» – on-line-справочник свойств всех известных химических элементов. Раздел «Химия в Интернете» содержит обзор интернет-ресурсов по химии и постоянно обновляется. «Хрестоматия» – это рубрика, где собраны аннотированные ссылки на электронные версии различных материалов, имеющиеся в сети. – Режим доступа :<http://www.chemistry.ru>

19. Химический портал[Электронный ресурс]. Каталог Интернет-ресурсов: учебные и научные институты, химические предприятия, книги, реактивы и оборудование, журналы и справочники по химии, ссылки на химические ресурсы, тематические сайты. Форум для химиков. Сведения о вакансиях для специалистов-химиков. – Режим доступа :<http://www.chemport.ru/>

20. Электронная библиотека химического факультета

МГУ[Электронный ресурс]. Монографии и аналитические обзоры, электронные версии около 20 журналов по химии, в том числе такого популярного среди учителей химии журнала, как «Химия и жизнь», электронные версии учебников и задачников. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su:8081/rus/elbibch>

21. Электронный справочник по химии.[Электронный ресурс] На сайте в открытом доступе размещены справочные таблицы по химии. – Режим доступа :<http://www.chemport.ru/data/>.

ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ
вступительного экзамена в аспирантуру по направлению подготовки
04.06.01 Химические науки направленность Органическая химия

1. Описать пространственное и электронное строение молекулы бензола. Дать определение понятию «арomaticность». Сформулировать правило Хюккеля. Перечислить критерии ароматичности. Привести примеры ароматических соединений.
2. Описать правила номенклатуры, виды изомерии, способы получения аренов.
3. Описать химические свойства ароматических углеводородов: реакции присоединения, окисление аренов, реакции радикального замещения (приведите механизмы реакций галогенирования и нитрования алкильных групп в алкилбензолах) и окисления алкильных групп в алкилбензолах.
4. Описать химические свойства ароматических углеводородов: электрофильное замещение в ароматическом ряду (нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу). Написать механизмы данных реакций.
5. Описать способы получения предельных галогеноуглеводородов.
6. Описать химические свойства предельных галогеноуглеводородов: восстановление, взаимодействие с металлами, реакции замещения. Написать примеры реакций. Описать реакции нуклеофильного замещения галогенов в алкилгалогенидах (написать механизмы S_N1 и S_N2).
7. Описать химические свойства предельных галогеноуглеводородов: восстановление, взаимодействие с металлами, реакции отщепления и замещения. Привести примеры реакций. Написать реакции отщепления атома галогена и механизмы реакций эlimинирования EI_N1 и EI_N2 .
8. Описать способы получения и химические свойства ароматических сульфокислот и их солей.
9. Описать классификацию, изомерию и способы получения алифатических аминов.
10. Описать классификацию, изомерию, номенклатуру, способы получения ароматических аминов.

11. Описать химические свойства ароматических аминов. На примере анилина рассмотреть реакции галоидирования, нитрования в серной кислоте, сульфирования в ароматическое ядро. Привести механизм реакции дазотирования.
12. Описать химические свойства ароматических диазосоединений: реакции с выделением азота; реакции без выделения азота.
13. Описать гомологический ряд, изомерию, номенклатуру, способы получения предельных одноатомных спиртов.
14. Описать химические свойства предельных одноатомных спиртов
15. Описать химические свойства фенолов: кислотность фенолов, особенности реакций электрофильного замещения в фенолах и фенолят-анионах, реакцию получения феноло-формальдегидной смолы.
16. Описать способы получения и свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами, образование гидропероксидов (ответ проиллюстрировать уравнениями химических реакций).
17. Описать классификацию, номенклатуру, способы получения альдегидов и кетонов.
18. Описать химические свойства альдегидов и кетонов: реакции присоединения кислород-, серу-, галоген- и азотсодержащих (присоединения – отщепления) нуклеофилов по карбонильной группе альдегидов и кетонов; взаимодействие с синильной кислотой и реактивами Гриньяра; влияние природы и строения радикала на реакционную способность карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения
19. Описать химические свойства альдегидов и кетонов: реакцию галогенирования, галоформную реакцию; альдольно-кетоновую конденсацию альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций.
20. Описать способы получения и химические свойства ароматических альдегидов и кетонов.
21. Описать химические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот.
22. Описать номенклатуру, гомологический ряд, методы синтеза двухосновных предельных карбоновых кислот. Охарактеризовать химические свойства: отношение двухосновных кислот к нагреванию. Представить синтезы на основе малонового эфира.
23. Описать классификацию, номенклатуру, изомерию, способы получения аминокислот.
24. Описать строение, номенклатуру, способы получения и свойства пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом.
25. Охарактеризовать пиридин: номенклатура, способы получения, строение, химические свойства.
26. Охарактеризовать хиноны: номенклатура, способы получения, строение, химические свойства.

27. Охарактеризовать индол: номенклатура, способы получения, строение, химические свойства.
28. Описать классические синтезы индольной системы.
29. Привести схему электрофильного замещения в ряду индола.
30. Охарактеризовать хинолин: номенклатура, способы получения, строение, химические свойства.
31. Перечислить классические синтезы хинолиновой системы
32. Охарактеризовать нафталин: номенклатура производных нафтилина, строение, химические свойства.
33. Дать общую характеристику физическим методам изучения органических соединений: инфракрасная спектроскопия; электронная спектроскопия; масс-спектрометрия; спектры протонного магнитного резонанса; метод электронного парамагнитного резонанса; газо-жидкостная хроматография; колончатая хроматография и хроматография на пластинках.

Критерии оценки вступительного испытания в аспирантуру

Общими критериями для выставления оценок являются:

«отлично» выставляется, если ответ самостоятельный и полный, базируется на достижениях современной химической науки, теории и методики обучения химии, демонстрируется владение абитуриентом современными способами анализа химических соединений различного строения с использованием химической терминологии;

«хорошо» выставляется за ответ самостоятельный и полный, базируется на достижениях современной химической науки, теории и методики обучения химии; демонстрируется владение абитуриентом современными способами анализа химических соединений различного строения с использованием химической терминологии, при этом допущены две-три несущественные ошибки, исправленные по требованию экзаменаторов;

«удовлетворительно» получает абитуриент за ответ полный, однако наблюдается противоречивость излагаемой позиции, недостаточно аргументированы научные положения, допущена существенная ошибка или ответ неполный, несвязный, логически не выстроен.

«неудовлетворительно» получает абитуриент, который демонстрирует непонимание абитуриентом основного содержания теоретического и химического материала.

ТРЕБОВАНИЯ К РЕФЕРАТУ

Примерная тематика рефератов:

1. Синтез нафтохинона-1,4.
2. Синтез 2,3-диметил-5-нитроиндола.
3. Синтез 2,3-диметил-4-нитроиндола.
4. Синтез 2,3-диметил-6-нитроиндола.

5. Синтез 2,3-диметил-7-метоксииндола.
6. Синтез 2,3-диметил-7-броминдола.
7. Синтез о-бромгидразина.
8. Синтез о-нитрогидразина.
9. Синтез 2,3-диметил-7-нитроиндола.
10. Синтез 1, 2, 3-триметил-7-нитроиндола.
11. Синтез 2,3-диметил-7-аминоиндола.
12. Синтез 1,2,3-триметил-7-аминоиндола.
13. Синтез 2,3-диметил-5-аминоиндола.
14. Синтез 2,3-диметил-4-аминоиндола.
15. Синтез 2,3-диметил-6-аминоиндола.

Структура реферата включает в себя: титульный лист, содержание, введение, основную часть, заключение, список использованных источников.

Титульный лист должен содержать название вуза, кафедры, темы работы, фамилию и инициалы автора, название города, в котором находится вуз, год написания.

В *содержании* указываются основные разделы реферата (главы), а в необходимых случаях и подразделы (параграфы). Все пункты плана сопровождаются указанием на соответствующие страницы работы.

Во *введении* дается краткая характеристика изучаемой проблемы, обосновывается ее актуальность, указывается цель и задачи реферативного исследования.

В *основной части* раскрывается суть проблемы, анализируются различные точки зрения на нее, высказывается собственная позиция автора реферата. Важно, чтобы весь материал был нацелен на раскрытие главных задач. Каждый раздел основной части должен открываться определенной задачей и заканчиваться краткими выводами.

В *заключении* подводятся итоги по всей работе, делаются обобщения и выводы по проведенному исследованию, отмечается то новое, что получено в результате работы над данной темой. Заключение по объему не должно превышать введение.

Список использованных источников включает только ту литературу, которая была использована в работе над темой. Список использованной литературы оформляется в соответствии с требованиями ГОСТа 7.1-2003.

Объем и технические требования, предъявляемые к выполнению реферата

Текст реферата набирается в текстовом редакторе Microsoft Word, рекомендуется использовать шрифт TimeNewRoman, размер шрифта – 14 пт. Поля страницы: левое – 3 см, правое – 1,5 см, верхнее – 2 см, нижнее – 2 см. Текст печатается через 1,5 интервала. Абзац – 1,25 см.

Каждая структурная часть реферата (введение, главная часть, заключение и т. д.) начинается с новой страницы. Расстояние между главой и следующей за ней текстом, а также между главой и параграфом составляет 1

интервала.

После заголовка, располагаемого посередине строки, не ставится точка. Не допускается подчеркивание заголовка и переносы в словах заголовка. Страницы реферата нумеруются в нарастающем порядке. Номера страниц ставятся внизу в середине листа.

Титульный лист реферата включается в общую нумерацию, но номер страницы на нем не проставляется.

Общий объем реферата не должен превышать 20-25 страниц.

Критерии оценки выполнения реферата

Оценка ответов поступающего осуществляется по 5-балльной шкале.

Количество баллов	Критерии соответствия
5 (пять) баллов	<p>Дан полный развернутый ответ на три вопроса из различных тематических разделов:</p> <ul style="list-style-type: none">- грамотно использована научная терминология;- правильно названы и определены все необходимые для обоснования признаки, элементы, основания, классификации;- указаны основные точки зрения, принятые в научной литературе по рассматриваемому вопросу;- аргументирована собственная позиция или точка зрения, обозначены наиболее значимые в данной области научно-исследовательские проблемы.
4 (четыре) балла	<p>Дан правильный ответ на три-два вопроса из различных тематических разделов:</p> <ul style="list-style-type: none">- применяется научная терминология;- названы все необходимые для обоснования признаки, элементы, классификации, но при этом допущена ошибка или неточность в определениях, понятиях;- имеются недостатки в аргументации, допущены фактические или терминологические неточности, которые не носят существенного характера;- высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области.
3 (три) и менее баллов	<p>Дан правильный ответ хотя бы на один вопрос из предложенного тематического раздела:</p> <ul style="list-style-type: none">- названы и определены лишь некоторые основания, признаки, характеристики рассматриваемого явления,- допущены существенные терминологические неточности;- собственная точка зрения не представлена;- не высказано представление о возможных научно-исследовательских проблемах в данной области. <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>