

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Волгоградский государственный технический университет»

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

  
С.В. Кузьмин

« 31 »  2022г.



ПРОГРАММА

Вступительного экзамена в аспирантуру по специальности

1.4.3 Органическая химия

Волгоград 2022

Разработчик программы:

д.х.н., профессор

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a final horizontal stroke, positioned above a solid horizontal line.

М.Б. Навроцкий

## ТЕМА 1. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях

Типы химических связей в органических соединениях. Строение двойных ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ) и тройных ( $C-C$ ,  $C-N$ ) связей; их основные характеристики (длина, энергия, полярность, поляризуемость).

Взаимное влияние атомов в органических молекулах и способы его передачи.

Индуктивный эффект. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Сопряженные системы с открытой и замкнутой цепью. Энергия сопряжения. Мезомерный эффект. Теория резонанса как качественный способ описания делокализованных электронов.

## ТЕМА 2. Пространственное строение органических соединений

Стереоиomerия. Конфигурация. Виды молекулярных моделей. Способы изображения конфигурации: стереохимической формулы, проекционные формулы Фишера. Элементы симметрии молекул (ось, плоскость, центр). Центр хиральности молекулы (ассиметрический атом углерода). Хиральность и ахиральность молекул как причина двух видов стереоиomerии - энантиомерии и диастериомерии. Энантиомерия. Молекулы с одним центром хиральности (глицериновый альдегид, 2- гидроксипропановая (молочная) кислота, аминокислоты). Конфигурация энантиомеров глицеринового альдегида. Относительная и абсолютная конфигурация. D,L и R,S-системы стереохимической номенклатуры. Оптическая активность - свойство энантиомеров. Рацематы. Способы разделения рацематов.

Диастериомерия и диастереомеры. Молекулы с двумя и более центрами хиральности. Энантиомеры и диастереомеры винной кислоты. Мезосоединения (мезовинная кислота). Различие свойств энантиомеров и диастериомеров, диастереомеры (цис-транс-изомеры) соединений с двойной связью (алкены, непредельные карбоновые кислоты). E,Z-Система обозначения конфигурации  $\pi$ -диастереомеров.

## ТЕМА 3. Методы исследования органических соединений

Методы выделения и очистки: экстракция, перекристаллизация, различные виды перегонки. Хроматография. Критерии чистоты веществ: температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления, хроматографический фактор. Функциональный анализ соединений. Современные физико-химические методы установления строения.

Инфракрасная спектроскопия (ИК): типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные). Характеристические частоты.

Электронная спектроскопия (УФ и видимая область): типы электронных переходов и их энергия, основные параметры полос поглощения, смещение полос (батохромный и гипсохромный сдвиг) и их причины.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Проточный магнитный резонанс: химический сдвиг, спин-спиновое расщепление. Примеры простейших спектров.

Масс-спектрометрия: виды ионов (молекулярные, осколочные, перегруппировочные). Изотопный состав. Установление молекулярной формы. Основные типы фрагментации. Масс-спектральные серии ионов основных классов органических соединений.

Поляриметрия и спектрополяриметрия как методы исследования оптически активных соединений.

## ТЕМА 4. Углеводороды

Алканы, циклоалканы, алкены, алкадиены, алкины, арены. Классификация органических реакций по направлению (присоединение, замещение, отщепление, перегруппировка). Типы реагентов. Понятие о механизмах реакции (радикальные, электрофильные, нуклеофильные). Электронное строение промежуточных активных частиц. Факторы, определяющие их устойчивость. Номенклатура. Структурная изомерия. Способы получения. Природные источники углеводородов. Химические свойства.

#### ТЕМА 5. Галогенопроизводные

Классификация галогенопроизводных в зависимости от числа и расположения атомов галогена и от природы углеводородного радикала. Номенклатура. Изомерия. Изменение физических свойств в зависимости от атомной массы галогена. Способы получения. Галогеналканы и галогенциклоалканы.

Характеристика связи углерод-галоген (длина, энергия, полярность, поляризуемость). Реакции нуклеофильного замещения ( $S_N2, S_N1$ ), механизм. Стереохимический результат этих реакций (правила Ингольда). Гидролиз, алкоголиз, аммонолиз, ацетоллиз галогенопроизводных; получение нитрилов, нитропроизводных. Реакции отщепления (элиминирования), механизм. Дигидрогалогенирование, дегалогенирование. Правило А.М.Зайцева. Конкуренция реакций элиминирования и реакций нуклеофильного замещения. Хлороформ, йодоформ, тетрахлорметан, этилхлорид, винилхлорид, фторотан.

Непредельные галогенопроизводные (алкинилгалогениды). Аллил- и бензилгалогениды, винил- и арилгалогениды, причины различной реакционной способности галогена.

#### ТЕМА 6. Основные классы кислородсодержащих соединений

Одноатомные спирты и фенолы. Изомерия. Способы получения алифатических спиртов. Пути ведения гидроксильной группы в ароматическое ядро (получение фенолов). Кислотно-основные свойства спиртов и фенолов: образование алколятов и фенолятов. Межмолекулярная ассоциация, ее влияние на физические и спектральные характеристики спиртов и фенолов. Нуклеофильные свойства спиртов и фенолов: образование простых и сложных эфиров. Реакции нуклеофильного замещения в спиртах, необходимость кислотного катализа. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов.

Реакция электрофильного замещения в фенолах и нафтолах: нитрование, нитрозирование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, гидроксиметилирование. Фенолформальдегидные смолы. Окисление и восстановление фенолов и нафтолов.

Многоатомные спирты и фенолы. Способы получения. Химические свойства. Этиленгликоль, глицерин, пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

Альдегиды и кетоны. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства. Способы получения. Пути прямого введения карбонильной группы в ароматическое ядро: ацилирование (реакции Фриделя—Крафтса), формилирование. Строение оксогруппы. Сравнительная характеристика C—O и C=C-связи. Реакции нуклеофильного присоединения (AN), механизм. Влияние радикала на реакционную способность оксогруппы. Различия в реакционной способности альдегидов и кетонов. Восстановление, присоединение воды, гидросульфита натрия. Получение полуацеталей и ацеталей; роль кислотного катализа. Образование гидроксинитрилов. Реакции присоединения-отщепления: получение азометинов, оксимов, гидразонов, фенилгидразонов, семи-

карбозонов. Реакция окисления-восстановления (диспропорционирования формальдегида, реакция Канниццаро), механизм. Влияние оксогруппы на углеводородный радикал. Альдольное присоединение (конденсация) и галоформные реакции как следствие СН-кислотности. Йодоформная проба. Механизм альдольной конденсации. Кротоновая конденсация. Окисление. Различие в легкости окисления альдегидов и кетонов. Реакция серебряного зеркала, реакция с гидроксидом меди (II). Полимеризация альдегидов. Параформ, параральдегид. Формальдегид (формалин), уксусный альдегид, хлоралгидрат, акролеин, ацетон, бензальдегид, ацетофенон, бензофенон, и циклогексанон.

Монокарбоновые (насыщенные: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, изовалериановая; ароматические – коричная, бензойная.) и дикарбоновая (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, малеиновая, фумаровая, фталевая) кислоты. Номенклатура. Способы получения. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона, его устойчивость. Кислотные свойства карбоновых кислот. Влияние карбоксильной группы на углеводородный радикал. Реакции карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами; образование сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов и амидов. Присоединение против правила Марковникова в непредельных кислотах. Дикарбоновые кислоты, их свойства как бифункциональных соединений. Декарбоксилирование карбоновых кислот, повышение склонности к декарбоксилированию с увеличением электроноакцепторного характера радикала. Декарбоксилирование щавелевой и малоновой кислот. Малоновый эфир, СН-кислотные свойства, получение карбоновых кислот. Образование циклических ангидридов из дикарбоновых кислот со сближенными в пространстве карбоксильными группами. Функциональные производные карбоновых кислот. Механизм нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода. Роль кислотного катализа. Сложные эфиры. Реакция этерификации, необходимость кислотного катализа. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров. Переэтерификация и аммонолиз сложных эфиров. Ангидриды и галогенангидриды. Получение, свойства. Использование в качестве ацилирующих средств, получение сложных эфиров, амидов. Циклические ангидриды карбоновых кислот. Амиды. Получение. Строение амидной группы. Кислотно-основные свойства амидов. Гидролиз, необходимость кислотного или щелочного катализа. Расщепление гипобромитами по Гофману. Дегидратация в нитрилы. Имиды: фталимид, NH-кислотные свойства иминов, алкилирование. Нитрилы. Получение. Свойства: гидролиз, восстановление. Ацетонитрил.

#### ТЕМА 7. Азотсодержащие соединения

Амины. Классификация. Номенклатура. Способы получения алифатических аминов. Пути введения аминогруппы в ароматическое кольцо. Кислотно-основные свойства аминов. Зависимость основных свойств аминов от числа и природы углеводных радикалов. Образование солей. Амины как нуклеофильные реагенты. Алкилирование аммиака и аминов — реакция Гофмана. Ацилирование аминов как способ защиты аминогруппы. Образование оснований Шиффа. Реакции аминов с азотистой кислотой. Образование нитрозаминов из вторичных аминов. Дезаминирование первичных алифатических аминов. Активирующее влияние аминогруппы на реакционную способность ароматического ядра. Галогенирование, сульфирование, нитрование и нитрозирование ароматических аминов.

Нитросоединения. Классификация. Номенклатура. Способы получения. Строение нитрогруппы. Восстановление нитросоединений. Кислотные свойства алифатиче-

ских нитросоединений.

Диазо-и азосоединения. Номенклатура. Диазотирование первичных ароматических аминов, условия реакции. Строение солей диазония. Реакции солей диазония с выделением азота. Синтетические возможности реакции: замещение диазогруппы на водород, гидроксил, алкоксигруппы, галогены, цианогруппу.

Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Диазо и азосоставляющие. Условия азосочетания с фенолами и аминами.

#### ТЕМА 8. Гетероциклические соединения

Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Ароматические свойства и их особенности, связанные с природой гетероатома. Реакции электрофильного замещения. Ориентация замещения. Неустойчивость фурана и пиррола в кислой среде. Ацидофобность и обусловленные ею экспериментальные условия нитрования, сульфирования и галогенирования.

Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.

Азины: пиридин, хинолин, изохинолин. Основные свойства. Ароматичность. Реакции электрофильного замещения, дезактивирующее влияние пиридинового атома азота, ориентация замещения. Возрастание способности к нуклеофильному замещению: получение гидрокси- и аминопроизводных (реакция Чичибабина). Таутомерия гидрокси- и аминопроизводных.

### СПИСОБРЕКОМЕНДОВАННОЙЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов.—С-Птб.:Лань,2011.—848с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов в 2-х томах.— М.:Академкнига,2008.-Т.1.—728с.,Т.2.—584с.
3. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. М.: БИНОМ .Лаборатория знаний,2004.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов.—СПб:«Иван Фёдоров», 2002.— 624с.
5. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х кн., М.:Химия,1981.
6. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии.5-е изд. М.: ГНТИ, хим. лит.,1957, т.1,2.
7. Крам Д., Хэммонд Дж. Органическая химия, пер.с англ., М.:Мир,1964.
8. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии, пер.с.англ., М.:Мир,1978, т.1,2.
9. Терней А. Современная органическая химия в двух томах, пер.с.англ. Подред. Суворова Н.Н., М.:Мир,1981.
10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.Т.1и2-М.: Химия,1970.—823с.
11. Марч Дж. Органическая химия. В 4томах.—М.:Мир,1987.