

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Профиль «Органическая химия»

Введение и теоретические вопросы

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

2. Современные представления о строении органических соединениях 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 Хараша. 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 основе малонового эфира.

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 и химические свойства фенолокислот.

22. Стереометрия 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. Стереометрия 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 diaзосоединений. Применение diaзосоединений в органическом синтезе.

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

30. Aминокислоты. 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-окси пиридина. Реакции окисления и восстановления пиридина и его гомологов. Хинолин и изохинолин. Методы синтеза и химические свойства.

Основная литература

1. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин. Органическая химия в 4^х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2005.
2. В.В.Щепин. Органическая химия в 2^х частях. Пермь. Изд. ПГУ. 2006.

Дополнительная литература

1. Ю.С.Шабаров. Органическая химия в 2^х томах. М.: Химия. 1990.
2. А.Терней. Современная органическая химия в 2^х томах. М.: Мир. 1981.

Составитель программы: профессор С.Н.Шуров.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.