

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Факультет биологии и экологии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии

" ____ " _____ 2014г.

**Программа вступительного экзамена
в аспирантуру
по направлению подготовки 04.06.01.Химические науки
направленность (профиль) 02.00.03 Органическая химия**

Ярославль 2014

Предмет органической химии и пути ее развития. Соединения углерода, их особенности. Круговорот углерода в природе. Причины разнообразия органических соединений. Классификация органических соединений.

Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова. Современное состояние теории строения органических соединений. Гибридизация атомных орбиталей углерода. Ее основные положения. Гомология. Изомерия.

Состав органических соединений. Принципы качественного и количественного анализа. Определение углерода, водорода, азота, галогенов и серы. Определение молекулярного веса.

Методы выделения и очистки вещества. Кристаллизация, возгонка, различные виды перегонки, экстракция разовая и распределительная.

Применение хроматографии в газовой и жидкой фазе для распределения и идентификации органических веществ. Хроматография в колонках, в тонком слое, на бумаге.

Электронный парамагнитный резонанс в изучении свободных радикалов. Строение, устойчивость и реакционная способность свободных радикалов.

Ультрафиолетовые спектры, их связь со строением молекулы.

Ядерный магнитный резонанс.

Инфракрасная спектроскопия.

Масс-спектрометрия.

Типы химических связей в органических молекулах. Механизм образования ковалентной связи. σ - и π -связи. Валентные состояния атома углерода.

Основы классификации органических соединений. Принципы химической номенклатуры.

Движущие силы органических реакций. Типы органических реакций. Сложные химические реакции. Обратимые реакции. Параллельные реакции. Последовательные реакции. Сопряженные реакции. Цепные реакции.

Энергия и энтропия активации. Влияние температуры на скорость химических реакций. Определение энергии активации. Кинетика реакций в растворах. Общие принципы теорий соударений, переходного состояния. Кинетика гомогенного катализа. Особенности кинетики гетерогенных реакций. Области протекания гетерогенно-каталитических процессов.

Способы исследования механизма реакций. Кинетические методы. Изотопные эффекты. Промежуточные соединения. Реакции типов S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, их кинетическое и стереохимическое течение.

Карбониевые ионы. Пути образования карбониевых ионов. Прямая ионизация. Протонирование. Разложение. Перегруппировки карбониевых ионов. Карбанионы. Образование карбанионов, их стабильность, конфигурация. Карбанионы и таутомерия. Классификация реагентов - электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций в органической химии: гетеролитические и гомолитические.

Корреляционный анализ в органической химии. Корреляционные уравнения. Принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ). Уравнение Гаммета.

Физические и химические свойства алканов. Общие закономерности цепного радикального механизма. Отдельные представители, применение алканов.

Алкены (этиленовые углеводороды). Гомологический ряд, изомерия, номенклатура, способы получения. Природа кратной связи, sp^2 -гибридизация. Реакции отщепления с образованием кратных углерод-углеродных связей, β -отщепление. Правило Зайцева. Химические свойства. Свойства α -метиленового звена, соседнего с π -связью. Механизм электрофильного присоединения галогенов к алкенам. Правило В.В.Марковникова. Индукционный эффект.

Диеновые углеводороды. Свойства диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Реакции присоединения. Диеновый синтез Дильса-Альдера. Статистический и динамический эффект сопряжения. Реакции полимеризации диеновых углеводородов. Природный и синтетический каучуки.. Строение, номенклатура, применение.

Алкины. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура, способы получения. Природа тройной связи. Химические свойства алкинов.

Алициклические углеводороды. Строение, изомерия, номенклатура, способы получения, химические свойства. Конформации циклоалканов. Конформационный анализ. Теория напряжений Байера.

Ароматические углеводороды (арены). Гомологический ряд бензола, изомерия, номенклатура. Природные источники и способы получения ароматических углеводородов ряда бензола. Ароматический характер бензольного ядра. Строение бензола. Современные представления об ароматическом характере. Энергия сопряжения в бензольном цикле.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. Общие закономерности и механизм этой реакции. Типы электрофильных агентов. Влияние заместителей на направление и скорость электрофильного замещения в бензольном ряду. Согласованная и несогласованная ориентация.

Полициклические ароматические соединения (дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен). Их свойства. Понятие о небензоидных ароматических соединениях. Правило Хюккеля. Способы синтеза и характеристика ароматических свойств перечисленных систем. Отсутствие ароматических свойств у циклооктатетраена.

Нафталин. Получение. Реакции электрофильного замещения, окисления и восстановления. Соавнение свойств бензола и нафталина. Фенантрен и антрацен. Получение, химические свойства. Канцерогенные углеводороды.

Галогеналкилы. Получение, свойства, применение. Механизмы S_N1 и S_N2 . Сравнение подвижности галоида во фтор-, хлор-, бром- и иодалканах.

Алкенилгалогениды. Соединения с галогеном при двойной связи и с галогеном в аллильном положении. Получение, свойства. Причины инертности галогена при двойной связи и повышенной реакционной способности в аллильном положении.

Галогенарилы. Введение галоидов в ароматическое ядро и боковую цепь. Их свойства и применение. Реакция нуклеофильного замещения галоида в разных положениях ароматического кольца по отношению к нитрогруппе. Магнийорганические соединения и их применение в синтезах Гриньяра для получения кислот, спиртов, карбонильных соединений.

Спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Предельные одноатомные спирты. Физические и химические свойства в ряду гомологов и изомеров спиртов. Водородная связь. Физические и химические свойства спиртов. Свойства атома водорода в гидроксиле и свойства гидроксила спирта. Реакции окисления спиртов. Способы получения, отдельные представители. Применение спиртов.

Простые эфиры. Получение, строение, свойства, изомерия. Органические окиси, перекиси, гидроперекиси.

Многоатомные спирты. Отдельные представители, получение, свойства, отличия от одноатомных спиртов.

Фенолы. Классификация, строение, номенклатура, способы получения. Химические свойства. Применение фенолов.

Альдегиды и кетоны. Строение карбонильной группы, изомерия, номенклатура, способы получения альдегидов и кетонов. Отличая альдегидов и кетонов по химическим свойствам. Реакции окисления, конденсации и полимеризации альдегидов и кетонов, особенности ароматических альдегидов и кетонов. Непредельные альдегиды и кетоны. Электрофильное и нуклеофильное присоединение к непредельным карбонильным соединениям.

Карбоновые кислоты жирного и ароматического рядов. Классификация, изомерия, номенклатура, способы получения, свойства одноосновных предельных кислот. Отдельные представители.

Ароматические карбоновые кислоты с карбоксилем в ядре и в боковой цепи. Способы их получения. Влияние заместителей на реакционную способность карбоксильной группы. Бензойная кислота, ее свойства в сравнении с кислотами алифатического ряда. Хлористый бензоил. Перекись и гидроперекись бензоила. Гомологи бензойной кислоты. Орто-эффект и пространственные затруднения.

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, способы получения, свойства. Одноосновные и двухосновные (фумаровая, малеиновая) непредельные карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, способы получения, свойства. Геометрическая (цис-транс) изомерия.

Сложные эфиры. Способы получения, номенклатура, свойства. Механизм реакции этерификации. Жиры, воски, фосфатиды. Состав, строение, свойства, применение. Мыла. Синтетические моющие средства.

Оксикислоты. Классификация. Оптическая изомерия. Оптическая изомерия одноосновных двухатомных кислот.

Двухосновные (трех- и четырехатомные) оксикислоты. Строение, свойства, распространение в природе. Оптическая активность органических соединений. Плоскополяризованный свет. Поляриметр. Асимметрический атом углерода. Энантиомеры, рацематы, диастереомеры, мезоформы. Методы разделения рацематов. Понятие об асимметрическом синтезе. Пространственное положение заместителей у трех- и четырехвалентного азота.

Оксикислоты (альдегидо- и кетоникислоты). Изомерия, номенклатура, способы получения. Кето-енольная таутомерия на примере ацетоуксусного эфира.

Углеводы. Их биологическое значение. Классификация углеводов. Моносахариды, их строение, кольчато-цепная таутомерия. Способы получения, физические и химические свойства моносахаридов. Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, арабиноза, ксилоза). Их строение и нахождение в природе. Гексозы. Альдогексозы (глюкоза, галактоза). Их строение и нахождение в природе. Открытые и циклические формы. Понятие о гликозидах и агликонах.

Дисахариды. Понятие о восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридах. Строение мальтозы и целлобиозы. Сахароза. Лактоза. Дисахариды. Понятие о восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридах. Строение мальтозы и целлобиозы.

Крахмал, гликоген и клетчатка как отдельные представители высших полисахаридов. Фрагменты, их строение, свойства и нахождение в природе.

Органические производные серы. Меркаптаны. Диалкилдисульфиды. Тиоэфиры. Сульфокислоты. Сульфоны.

Нитрогруппа, ее строение. Алифатические нитросоединения. Свойства α -звена нитросоединений, конденсация с карбонильными соединениями.

Нитросоединения бензольного ряда. Нитрование в ядро и в боковую цепь

Амины жирного ряда Номенклатура, способы получения, строение и свойства. Роль свободной электронной пары в проявлении основных свойств аминов.

Амины ароматического ряда. Номенклатура, способы получения, строение и свойства. Отдельные представители. Понятие об ароматических диазосоединениях и азокрасителях. Реакции диазотирования и азосочетания. Окраска веществ и теория цветности. Индикаторные свойства азокрасителей. Связь между окраской и строением.

Аминокислоты. Классификация, строение, свойства, распространение в природе и биологическое значение.

Пептиды и природа пептидной связи. Понятие о белках, их свойства и структура. Синтетические полиамиды. Нейлон, капрон.

Общее понятие о гетероциклах. Ароматические гетероциклические системы. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Общие методы их синтеза, каталитические взаимопревращения. Пиррол, пирролидин, пирролин.

Пятичленные азотистые гетероциклы с несколькими атомами азота. Методы синтеза и свойства пиразола и имидазола. Понятия о триазолах и тетразолах.

Шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами. Пиридин, его строение, свойства, распространение в природе и биологическое значение. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ядре пиридина, их ориентация.

Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидиновые основания (цитозин, урацил, тимин). Их строение, распространение в природе и биологическое значение.

Конденсированные системы гетероциклов. Производные пурина - аденин, гуанин, ксантин, гипоксантин и мочевиная кислота. Их строение, распространение в природе и биологическое значение.

Нуклеозиды, моно- и полинуклеотиды. Строение, распространение в природе и биологическое значение. Понятие о нуклеиновых кислотах.

Рекомендуемая литература.

Реутов О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. в 4-х. ч. - 3-е изд. - Б.м.: Б.и., 2009.

Шабаров Ю. С. Органическая химия: учебник для вузов. / Ю. С. Шабаров - 5-е изд., стереотип. - СПб.: Лань, 2011. - 847 с.

Петров А. А. Органическая химия: учебник для вузов. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Троценко; под ред. М. Д. Стадничука; М-во образования РФ - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Альянс, 2012. - 622 с.