

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»
Факультет физико-математических и естественных наук**

Утверждена
Ученым Советом
Факультета физико-математических
и естественных наук
Протокол №0201-08/08
от «15» марта 2022

Председатель  Л.Г. Воскресенский

**ПРОГРАММА
вступительного испытания в аспирантуру
по направлению подготовки**

1.4 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

1.4.3. Органическая химия

Программа составлена на основе требований Федеральных государственных образовательных стандартов по направлениям 04.04.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Общие требования

Цель вступительных испытаний состоит в том, чтобы определить:

- соответствие уровня и качества подготовки экзаменуемого требованиям Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования;
- оценка степени мотивации и готовности к обучению в аспирантуре по направлению 1.4 «Химические науки».

Задачи вступительных испытаний направлены на выявление:

- степени сформированности комплексной системы знаний о фундаментальных законах и закономерностях химии;
- уровня свободного владения понятийно-категориальным аппаратом, необходимым для самостоятельного восприятия, осмысления и усвоения химических принципов;
- качества ориентированности в различных областях химии, глубину понимания ее разделов, истории химии и ее научной методологии; умения связывать общие и частные вопросы химии;
- степени понимания абитуриентом необходимости научного поиска в определенной области химии; определить уровень готовности абитуриентов к научно-исследовательской работе.

От экзаменуемых требуется знание и свободное владение материалом, предусмотренным основной частью настоящей программы.

Специальная часть предусматривает знание основных и специальных курсов по избранной узкой специальности (профилю).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Алканы. sp^3 -Гибридизация атома углерода. Простая связь. Реакции радикального замещения нитрование, галогенирование, сульфирование, сульфохлорирование и окисление. Методы получения алканов.

Алкены. sp^2 -Гибридизация атома углерода. δ - и π -связи. Геометрическая изомерия. Методы получения алкенов. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи. Механизм. Реакции нуклеофильного присоединения к двойной связи. Механизм. Аллильное бромирование. Радикальное присоединение бромистого водорода к пропену. Реакции окисления кратной связи. Получение эпоксидов гликолей и карбоновых кислот. Озонолиз.

Алкины и диеновые. sp -Гибридизация атома углерода. Строение алкинов. СН-кислотные свойства алкинов. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения. Диеновые углеводороды. Эффект сопряжения. Электрофильное присоединение к сопряженным диенам. Реакция Дильса-Альдера.

Алициклические соединения (циклопропан, циклобутан, циклопентан и циклопентан). Конфигурации и конформации циклоалканов. Байеровское и питчеровское напряжения. Основные понятия конформационного анализа циклоалканов C_3 - C_6 . Карбены в синтезах циклопропанов.

Ароматические соединения. Ароматичность. Правило Хюккеля. Бензоидные и небензоидные ароматические соединения. Бензол, нафталин, антрацен, фенантрен. Электрофильное замещение в бензольном ядре. Механизм. Правило ориентации.

Гетероциклические соединения. Пятичленные гетероциклические соединения тиофен, пиррол, фуран. Сравнение их ароматичности и поведения в реакциях электрофильного замещения. Индол, методы синтеза и реакции электрофильного замещения. Строение, методы получения и свойства 1,2- и 1,3-азолов. Шестичленные гетероциклические соединения. Пиридин, хинолин, изохинолин, пиримидин. Методы синтеза. Электрофильное, нуклеофильное и радикальное замещение. Гидрированные производные шестичленных азотсодержащих гетероциклов.

Галогенопроизводные углеводородов. Реакции нуклеофильного замещения (S_N1 и S_N2) галогеналканов. Сравнение активности винильного и аллильного галогенов в реакциях нуклеофильного замещения. Реакции элиминирования. Механизмы $E1$, $E1cB$ и $E2$. Реакции нуклеофильного замещения в галоидных арилах. Дегидробензол.

Спирты и фенолы. Методы синтеза. Сравнение химических свойств первичных, вторичных и третичных спиртов. Этиленгликоль и глицерин. Пинаколиновая перегруппировка. Фенол, его получение. Кислотность фенола и реакционная способность. Перегруппировка Фриса.

Альдегиды и кетоны. Строение карбонильной группы. Кето-енольная таутомерия. Реакции оксосоединений по карбонильной группе и α -положению. Производные оксосоединений. Бекмановская перегруппировка оксимов. Альдольная и кротоновая конденсация. Реакция Канницарро, Перкина, Раймера-Тимана, Гаттермана-Коха. Дикарбонильные соединения.

Амины. Основность аминов. Методы получения алифатических и ароматических аминов. Расщепление амидов кислот по Гофману. Реакции аминов с азотистой кислотой. Диазотирование. Реакции ароматических diaзосоединений с выделением азота. Азосочетание. Понятие об азокрасителях.

Нитросоединения жирного ряда. Аци-нитро-таутомерия. Реакции нитросоединений со щелочами и азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями.

Карбоновые кислоты и их производные. Строение карбоксильной группы. Сила карбоновых кислот. Влияние эффектов заместителей на силу кислот. Методы получения карбоновых кислот и их производных. Механизм реакции этерификации и гидролиз сложных эфиров. Расщепление амидов кислот по Гофману. Двухосновные кислоты. Их поведение при нагревании. Расщепление муравьиной кислоты при нагревании и при действии серной кислоты. Малоновый эфир и синтезы на его основе.

Непредельные кислоты. Акриловая и метакриловая кислоты и их эфиры; получение и полимеризация. Малеиновая и фумаровая кислоты. Установление их конфигурации.

Оксикислоты. Номенклатура и методы получения. Стереохимия молочной кислоты. Хиральность. R и S-энантиомеры. Рацемизация. Винные кислоты. Конформации энантиомеров винной и мезовинной кислот. Превращения окси-кислот при нагревании.

Кето-кислоты. Ацетоуксусный эфир и его кето-енольная таутомерия. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира. Енолят-анионы и их двойственная реакционная способность. Реакции расщепления ацетоуксусного эфира и их механизм.

Углеводы. Моно-, ди- и полисахариды. Оптическая изомерия. D- и L- ряды моносахаридов. Реакции моноз по функциональным группам. Цикло-цепная таутомерия. Мутаротация. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Инверсия сахарозы. Рибоза и дезоксирибоза и их биологическое значение. Крахмал и целлюлоза. Гидролиз крахмала и целлюлозы. Эфиры целлюлозы, их получение и практическое использование.

Аминокислоты. Классификация, методы получения. Цвиттер-ионная структура аминокислот. Изоэлектрическая точка. Бетаин. Превращения аминокислот при нагревании. Белки и пептиды. Синтез полипептидов на закрепленном носителе. Защита и активирование amino- и карбоксильных групп.

Пространственная изомерия. Конформация и конфигурация. Хиральность. Энантиомерия и диастереомерия. Энантиотопия, диастереотопия. Виды пространственной изомерии. Номенклатура энантиомеров и диастереомеров (Z,E-, R,S-, P,M-, правила номенклатуры КИП). Основные способы разделения рацемических смесей. Природные оптически активные вещества и их использование в асимметрическом синтезе. Алкены, стереохимия реакций электрофильного присоединения, восстановления, окисления. Стереохимия присоединения карбенов по кратным связям. Алкины, стереохимия нуклеофильного присоединения и парциального восстановления. Спирты (их производные) и галогенопроизводные, стереохимия реакций S_N1 , S_N2 , S_Ni , зависимость механизма реакций от строения субстрата, растворителя, природы нуклеофила. Стереохимия реакций элиминирования, механизмы E1, E2 и синхронного элиминирования (по Коупу, Чугаеву). Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе, правило Фелкина-Она. Хиральные амины, получение, применение. Методы выделения и синтеза хиральных аминокислот. Оптически активные бифенилы, гелицены. Стереохимия полностью насыщенных алифатических (3-7 членные, нафталин) и гетероциклических (пиридин, пиран, хинолин) циклов. Представление о регио-(диастерео-, энантио-)селективном и специфичном синтезах. Асимметрическая индукция и асимметрический катализ. Хироптические методы исследования вещества.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Введение. Гетероциклические соединения в природе, применение гетероциклических соединений в медицине и промышленности. Строение гетероциклических соединений. Ароматичность и антиароматичность. Краткая история химии гетероциклов. Условность выделения в отдельную главу. Преимущественное

значение азота, кислорода и серы как гетероатомов. Классификация гетероциклов: по размеру цикла, по гетероатомам, их числу и взаимному расположению в цикле. Гетероатомы пиррольного и пиридинового типа.

Номенклатура гетероциклических соединений, малые циклы. Номенклатура гетероциклов: тривиальные названия; система Ганча-Вильдмана и номенклатура IUPAC; заместительная номенклатура. Номенклатура аннелированных циклов, литература по химии гетероциклов. Малые циклы. Методы синтеза. Реакции с электрофилами и нуклеофилами. Применение в органическом синтезе.

Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Общие методы получения пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности пятичленных гетаренов; сравнение с винильными аналогами и насыщенными циклами. Пиррол и его бензопроизводные: индол, изоиндол, индолизин, карбазол. Фуран, тиофен, и их бензпроизводные. Электрофильное замещение. Общие закономерности. Проблема α/β - селективности: реакционная способность, влияние природы гетероатома, бензаннелирования. С-электрофилы: алкилирование, ацилирование, реакция Михаэля. Конденсация с карбонильными соединениями; олиго- и полимеризация пиррола и фурана. Аномальное алкилирование пирролов алкоголями. Другие типы электрофилов. Нитрование, нитрозирование, азосочетание, сульфирование, галоидирование, меркурирование. Общие закономерности передачи влияния заместителей в пятичленных гетаренах. Ориентирующий эффект одного и нескольких заместителей. Пиррол и индол как NH-кислоты; селективность электрофильной атаки в анионах; роль координации катиона. альфа-Металлирование пятичленных гетаренов; использование карбанионов в реакциях с электрофилами. Электрофильное замещение с участием заместителей. Атака в безольное ядро в ряду бензопроизводных. Электрофильное замещение в боковой цепи. Таутомерия окси- и аминсоединений, направление электрофильной атаки. Индолизин, методы синтеза, реакции. Изатин, оксиндол, синтез и реакции на их основе.

Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Общая характеристика: электронное строение и реакционная способность, методы синтеза; азолы как π -амфотерные системы. 1,3-Азолы (имидазол, оксазол, тиазол); 1,2-азолы (пиразол, изоксазол, изотиазол) и их бензпроизводные. Пиразолон-5 –использование в синтезе лекарственных препаратов. Присоединение нуклеофилов к солям азолиев. Примеры нуклеофильного замещения в ряду 1,2- и 1,3-азолов и их катионов. Основность азолов: влияние природы гетероатома пиррольного типа, числа и положения аза-групп, бензаннелирования. Направление протонирования. Электрофильная атака по атому азота в азолах и азол-анионах. Электрофильное замещение в азолах, катионах азолия. Селективность реакций. Роль илидных интермедиатов. Окисление и восстановление азолов.

Шестичленные гетероциклические соединения. Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности шестичленных гетаренов. Пиридин, азины и бензазины. Катионы пиридиния, азиниев, пириллия и тиापириллия и их бензпроизводные. Пиридоны, пироны и их аналоги. N-Окиси пиридина и его аналогов; илиды и мезоионные системы, 1,3- и 1,4-диполи. Методы синтеза пиридина и хинолина. Общие закономерности передачи влияния заместителей в ядре пиридина; различие в свойствах заместителей в α -, β - и γ - положениях пиридина. Таутомерия замещенных пиридинов: влияние природы α -, β - и γ -заместителя (OH^- , SH^- , NH_2^- , CH_3^- групп) на положение таутомерного равновесия. Эффект бензаннелирования (различное влияние на примере изомерных изохинолонов). Нуклеофильное замещение в ряду пиридина и хинолина. Традиционный механизм $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$. Сравнительная активность хлорпроизводных. Замещение с отщеплением заместителя у соседнего атома. Реакция Чичибабина. Реакции раскрытия цикла и рециклизации. Перегруппировка Димрота и ее аналоги. Индолы из солей нитропиридиния. Электрофильное замещение в пиридиновом

ядре: ориентация; примеры реакций. Факторы, затрудняющие протекание реакций (п-дефицитность, протонирование субстрата, координация с электрофилом) и их нивелирование (введение активирующих легко удаляемых групп, катализ солями металлов). Влияние заместителей: ориентация, легкость протекания, стерические эффекты. Основность субстрата как фактор, определяющий структуру интермедиата и глубину протекания процесса (на примере нитрования метоксипиридинов). Влияние аза-замещения и бензаннелирования. N-Окись пиридина в реакциях с электрофилами; проблема селективности. Окисление и восстановление шестичленных гетероциклов. Реакции в гетероароматическом ядре и заместителях. Хинолин, изохинолин. Методы синтеза реакционная способность. Диазины. Синтез, реакции нуклеофильного и электрофильного замещения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Химия ароматических гетероциклических соединений / М.А. Юровская. - 3-е изд. - Москва : Лаборатория знаний, 2021. - 208 с. : ил. - (Учебник для высшей школы). <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. «Органическая химия», т. 1-4, М., Лаборатория знаний, 2019 г. http://lib.rudn.ru/MegaPro/UserEntry?Action=Rudn_FindDoc&id=474421&idb=0
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М., Химия, 2011 г. http://lib.rudn.ru/MegaPro/UserEntry?Action=Rudn_FindDoc&id=402835&idb=0
4. Марч Джерри. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура : Углубленный курс для университетов и химических вузов. Т. 4 / Д. Марч ; Пер. с англ.; Под ред. И.П.Белецкой. - М. : Мир, 1987-1988.т. 1-4. <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
5. А. Терней. Современная органическая химия, М., Мир, 1981, т.1-2. <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза: учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. (Учебник для высшей школы). http://lib.rudn.ru/MegaPro/UserEntry?Action=Rudn_FindDoc&id=472192&idb=0
7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., "Мир", 1973.
8. Беккер Г., Бергер В. и др. Органикум. Практикум по органической химии. т. 1, 2. М., "Мир", 1992.
9. П. Ласпо. Логика органического синтеза, М., Мир, 1998, т. 1,2.
10. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М., "Химия", 2000. <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
11. В.М. Потапов, Стереохимия, М., Химия, 1988. <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
12. Илиэл Э., Вайлен С., Дойл М. "Основы органической стереохимии". пер. с англ., изд. "Бином. Лаборатория знаний", Москва, 2007 г. <https://lib.rudn.ru/MegaPro/Web/SearchResult/ToPage/1>
13. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. Москва: Мир, 2004.

Дополнительная литература

1. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. кн. 1, 2. М., "Химия", 1981.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на Дону, Изд. "Феникс", 1997.

3. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М., "Мир", 1999.
4. Ким А.И. Органическая химия. Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004 г.
5. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений, Москва, Высшая школа, 1978.
6. Ногради М. "Стереоселективный синтез", пер. с англ., изд. "Химия", Москва, 1989 г.
7. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М., "Мир", 1996.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительные испытания по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на направление 1.4 «Химические науки» проводятся в форме теста, формируемого электронной системой сопровождения экзаменов (ЭССЭ) методом случайной выборки заданий из подготовленного банка тестовых заданий, с автоматической проверкой ЭССЭ правильности выполненных заданий (компьютерный тест).

Компьютерный тест состоит из 30 вопросов.

20 вопросов теста – задания из основной части программы с выбором одного или нескольких правильных ответов из множества, вопросы на соответствия;

10 вопросов – задания повышенной сложности из основной и специальной частей программы с выбором одного или нескольких правильных ответов из множества, вопросы на соответствия, вопросы с кратким ответом.

Для вопросов с выбором одного правильного ответа за правильный ответ начисляется 1 балл, за неправильный ноль. Для вопросов с выбором нескольких правильных ответов и вопросов на соответствия, учитывается каждый правильный ответ в процентном соотношении. Задания повышенной сложности оцениваются из 2 баллов. Далее происходит автоматический пересчет полученных первичных баллов по 100 балльной шкале.

На выполнение всего теста отводится 60 минут.

Программа подготовлена на кафедре органической химии.

**Заведующий кафедрой
органической химии**



Л.Г. Воскресенский