

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Стерлитамакский филиал
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Башкирский государственный университет»

ПРОГРАММА

вступительных испытаний, проводимых вузом самостоятельно,
по химии для поступающих на направление подготовки аспирантуры 04.06.01
Химические науки

Стерлитамак 2018

Содержание

1. Пояснительная записка.
2. Содержание и структура вступительного экзамена.
3. Учебно-методическое и информационное обеспечение

1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цель курса - ознакомить аспирантов с соответствующими современному уровню развития науки представлениями об органическом веществе как одном из видов движущейся материи, о путях, механизмах, способах превращения одних веществ в другие и практическом их применении.

Аннотация курса. Органическая химия вводит в конкретный мир органических веществ, образуемых соединениями углерода и водорода, знакомит будущего специалиста с различными превращениями органических веществ под действием различных реактивов, дает возможность с помощью лабораторного эксперимента изучить их свойства, методы получения и применения. Органическая химия базируется на квантово – механических представлениях о структуре атомов и молекул и взаимодействия между ними.

Проведение экзамена позволяет выявить уровень подготовленности обучающихся в аспирантуре к научно-исследовательской и опытно-экспериментальной деятельности, раскрыть мировоззренческое видение ими насущных химических и образовательных проблем, сущность современных подходов к их разрешению, определения путей и способов организации собственного научного исследования. Экзамен кандидатского минимума по специальности 02.00.03 – Органическая химия является одной из традиционных форм аттестации уровня научно-исследовательской подготовки аспирантов. Вместе с тем на современном этапе развития многоуровневого образования, который связан с поиском путей обеспечения высокого уровня научно-исследовательских работ аспирантов на расширяющемся рынке образовательных услуг, его значимость в процессе целенаправленной профессиональной подготовки специалистов высшей квалификации существенно возрастает.

2. СОДЕРЖАНИЕ И СТРУКТУРА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Тема 1. Теоретические основы органической химии.

Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Структурные представления Купера, Кекуле, теория химического строения А.М.Бутлерова. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Изомерия, гомология, изология. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия: понятия о конфигурации и конформации. Конформационный анализ. Молекулярные модели. Способы изображения пространственных структур (проекционные формулы Фишера, Ньюмена и т.д.).

Электронные представления в органической химии. Химическая связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Типы химической связи: ионная, ковалентная, семиполярная. Направленность связи. Приближенные математические методы описания электронного строения молекул: метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС) и теория

резонанса и др. Молекулярные орбитали, способы их описания: σ - и π - связи, "банановые" связи; локализованные и делокализованные МО. Две группы характеристик электронного строения: энергетические и связанные с распределением электронной плотности. Энергетические характеристики: полная энергия образования молекулы, потенциальная поверхность молекулы; энергия связи, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергия граничных МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности, эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом. Гибридизация и гибридные орбитали. Простые кратные связи. Их описание на основе представлений об sp -, sp^2 – и sp^3 - гибридизации. Взаимное влияние атомов в молекуле. Основные понятия об электронных эффектах. Индуктивный эффект и эффект поля. Сопряжение и сверхсопряжение (гиперконъюгация) и их описание в рамках теории резонанса и метода молекулярных орбиталей.

Реакционная способность органических соединений. Классификация органических реакций: реакции замещения, присоединения, отщепления, циклоприсоединения, окислительно-восстановительные реакции и перегруппировки. Понятие о механизме реакции: промежуточные частицы, переходное состояние. Кинетический и термодинамический контроль. Типы разрыва химической связи (гомолетический и гетеролетический). Процессы, протекающие с синхронным разрывом и образованием связей. Гомогенный, гетерогенный катализ. Представления о межфазном и металлокомплексном катализе.

Тема 2. Углеводороды (алканы, алкены, алкины, алкадиены, арены, циклоалканы, циклоалкены, циклоалкины).

Изомерия и номенклатура. Способы получения. Физические и химические свойства. Механизмы химических реакций. Применение.

Тема 3. Ароматические углеводороды с конденсированными и неконденсированными ядрами.

Изомерия и номенклатура. Способы получения. Физические и химические свойства. Механизмы химических реакций. Правило замещения в бензольном и нафталиновом ядрах. Электронная трактовка правила ориентации в бензольном и нафталиновом ядрах. Применение.

Тема 4. Галогенпроизводные углеводороды (алифатического, алициклического и ароматического рядов).

Изомерия и номенклатура. Способы получения. Физические и химические свойства. Механизмы химических реакций. Применение.

Тема 5. Одно- и многоатомные спирты.

Изомерия, классификация, номенклатура. Методы синтеза: присоединение воды к двойной связи, гидролиз связи C-Hal, восстановление карбонильной и карбоксильной групп, синтеза с использованием металлорганических

соединений. Электронное строение О-Н связи. Водородная связь в спиртах и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах. Химические свойства: кислотно-основные свойства, получение алкоколятов и их использование в органическом синтезе, замещение гидроксильной группы, дегидратация. Эфи́рообразование: простые и сложные эфиры. Присоединение спиртов к ацетиленам. Окисление и дегидрирование спиртов.

Тема 6. Фенолы.

Строение, изомерия, номенклатура. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз арилгалогенидов, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумильный способ получения фенола.

Кислотно-основные свойства фенолов. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка сложных эфиров как способ ацилирования по кольцу (реакция Фриса), Конденсация фенолов с карбоксильными соединениями, фенол-формальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной активностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, карбонилирование. Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы, применение стерически загруженных фенолов в качестве антиоксидантов.

Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол. Химические свойства: электрофильное замещение, реакции окисления.

Тема 7. Карбонильные соединения.

Классификация и номенклатура. Способы образования карбонильной группы: каталитическое окисление алканов, алкенов и алкилароматических углеводородов, оксо-синтез, гидратация алкинов, гидролиз гем-дигалогенпроизводных, окисление и дегидрирование спиртов. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление галогенангидридов, взаимодействие с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот. Получение ароматических оксо-соединений реакцией ацилирования.

Электронное строение карбонильной группы. Механизм реакций, кислотный и основной катализ.

Тема 8. Карбоновые кислоты и их производные.

Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводородов, спиртов и альдегидов, синтезы с использованием магний- и литийорганических соединений, окиси углерода, малонового и ацетоуксусного

эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонизированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Физические свойства карбоновых кислот и их производных. Водородные связи и образование димерных ассоциатов.

Химические свойства. Представление о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа на примере реакций этерификации и омыления. Восстановление и галогенирование кислот (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда.

Производные карбоновых кислот. Дикарбоновые кислоты. Номенклатура и классификация.

Тема 9. Нитросоединения.

Номенклатура и классификация. Способы получения нитро-соединений: нитрование углеводов (радикальное и электрофильное замещение), обмен атома галогена на нитро-группу, окисление аминов, синтез через соли диазония. Электронное строение нитро-группы и ее акцепторный характер. Химические свойства: восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. С-Н кислотность алифатических нитросоединений и их таутомерия (аци-форма).

Продукты неполного восстановления нитросоединений. Нитрозо-соединения, фенилгидроксиламин, азоксибензол, гидразобензол. Бензидиновая перегруппировка.

Тема 10. Амины.

Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидрокси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводов; реакции восстановления нитросоединений (реакция Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировок амидов (реакция Гофмана), азидов (перегруппировка Курциуса), гидразидов карбоновых кислот и гидроксамовых кислот (реакция Лоссена). Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей. Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксиалкилирование, ацилирование; взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических и ароматических аминов. Четвертичные аммониевые соли: получение из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение,

практическое использование в качестве катализаторов межфазного переноса, реакции разложения с образованием олефинов (реакция Гофмана).

Свойства ароматических аминов: взаимодействие с электрофилами. Реакции алкилирования и сульфирования ароматических аминов, сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты. Ацильная защита амино-группы. Нитрозирование и диазотирование ароматических аминов. Важнейшие представители ароматических моно- и диаминов, основные пути их использования. Синтез гетероциклических соединений из о-фенилендиамина и о-аминофенола.

Тема 11. Соединения со смешанными функциональными группами (Альдегидо- и кетокислоты, Улеводы, Аминокислоты).

Классификация, строение, номенклатура. Способы получения. Методы синтеза. Физические и химические свойства. Применение.

Тема 12. Ароматические гетероциклические соединения

Классификация гетероциклических соединений и их номенклатура.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Методы синтеза и их взаимопревращения (Юрьев). Сравнительная характеристика химических свойств

Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Применение.

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединениями (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Окисление хинолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хинолина. Изохинолин. Представление о природных соединениях, лекарственных средствах и красителях - производных пиридина.

Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиримидин. Способы построения пиримидинового ядра, основанные на взаимодействии мочевины и ее производных с малоновым эфиром, эфирами α -альдегидо- и β -кетокислот. Сходство и различие химических свойств пиридина и пиримидина.

Тема 13. Эффективность синтезов, характеристики продуктов синтеза. Синтетическое планирование. Понятие о защитных группах. Наиболее распространенные защитные группы в органическом синтезе. Техника эксперимента и техника безопасности. Выполнение экспериментальных работ по основным направлениям органического синтеза.

Рассмотрение ретросинтетического анализа на примерах: 3-гидрокси-3-фенилпентина-1, бензилмалонического эфира. Анализ реакции Виттига. Понятие об ассоциативном анализе. Синтетическое планирование на примере синтеза метилвторбутилкетона и карбоновых кислот с использованием ацетоуксусного эфира и его аналогов. Понятие о защитных группах. Наиболее распространенные защитные группы в органическом синтезе. Техника

эксперимента и техника безопасности. Выполнение экспериментальных работ по основным направлениям органического синтеза.

Вопросы вступительного экзамена

1. Электронные представления в органической химии
2. Алканы. Электронное строение, изомерия, номенклатура. Способы получения, свойства.
3. Амины. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение и свойства аминов ароматического ряда.
4. Алкены. Электронное строение, изомерия, номенклатура. Способы получения, свойства.
5. Шестичленные гетероциклические соединения. Пиридин, получение, свойства, применение.
6. Алкадиены. Электронное строение, классификация, номенклатура, свойства, применение.
7. Карбоновые кислоты, классификация, номенклатура, получение, химические свойства, применение.
8. Алкины. Электронное строение, классификация, изомерия, номенклатура, получение, химические свойства, применение.
9. Ароматические карбонильные соединения. Электронное строение, классификация, изомерия, номенклатура. Сравнительная характеристика химических свойств альдегидов и кетонов.
10. Ациклические углеводороды, классификация, изомерия. Электронное строение. Относительная устойчивость циклов. Получение, свойства.
11. Карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура. Получение, свойства, применение.
12. Ароматические углеводороды. Классификация, изомерия, номенклатура. Бензол и его гомологи. Электронное строение, получение, свойства, применение.
13. Галогенпроизводные углеводородов. Классификация, изомерия, номенклатура. Галогеналкилы, получение, химические свойства, применение.
14. Нафталин, антрацен, фенантрен. Строение, получение, свойства, применение.
15. Гидроксипроизводные углеводородов, классификация, изомерия, номенклатура. Одноатомные спирты, получение, свойства, применение.
16. Галогенпроизводные ароматических углеводородов. Классификация, номенклатура, получение, свойства, применение.
17. Аминокислоты, строение, классификация, изомерия, номенклатура. Получение, свойства, применение.
18. Фенолы, строение, классификация, изомерия, номенклатура. Получение и свойства одноатомных фенолов.
19. Нитросоединения жирного ряда. Особенности химических свойств.

20. Многоатомные фенолы. Получение, особенности химических свойств, применение.
21. Электронная трактовка правила ориентации в бензольном ядре.
22. Карбонильные соединения. Классификация, изомерия, номенклатура. Сравнительная характеристика химических свойств альдегидов и кетонов жирного ряда.
23. Ароматические галогенпроизводные. Классификация, изомерия, номенклатура, получение, свойства, применение.
24. Правила замещения в бензольном и нафталиновом ядрах. Электронная трактовка.
25. Нитросоединения. Классификация, изомерия, номенклатура, получение, свойства, применение.
26. Соединения со смешанными функциональными группами. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение и свойства гидроксикислот.
27. Амины ароматического ряда. Химические свойства.
28. Гидроксиальдегиды и гидроксикетоны. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение, свойства, применение.
29. Нафталин. Доказательство строения. Получение, свойства, применение.
30. Антрацен и фенантрен, строение, получение и свойства.
31. Спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение и свойства одноатомных спиртов.
32. Многоатомные спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение, свойства, применение.
33. Пиррол, получение, свойства, применение.
34. Углеводы, классификация, изомерия, номенклатура. Строение, получение и свойства моносахаридов.
35. Нитрилы и изоцианиды. Строение, классификация, изомерия, номенклатура. Получение, свойства, применение.
36. Сульфокислоты. Строение, классификация, номенклатура. Получение и свойства ароматических сульфокислот.
37. Простые эфиры, получение, свойства, применение.
38. Тиоспирты и тиоэфиры. Классификация, изомерия, номенклатура, получение, свойства, применение.
39. Диазосоединения. Строение, номенклатура. Получение, химические свойства.
40. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Номенклатура, общие и промышленные методы получения, свойства.
41. Общая стратегия ретросинтетического синтеза
42. Методы и приёмы органического синтеза
43. Общая стратегия органического синтеза
44. Ретросинтетическое планирование
45. Понятие о синтонах, синтетических эквивалентах, примеры
46. Трансформации при ретросинтетическом анализе

47. Трансформации функциональных групп, введение, изменение и удаление функциональной группы
48. Планирование синтеза органических соединений
49. Понятие о синтетическом древе
50. Защитные группы

3. Рекомендуемая литература

Литература

1. Ласло П. Логика современного органического синтеза, кн. 1 и 2 – М.: “Мир” 1998г.
2. Гетероциклические соединения. – М.: Высшая школа., 1976.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир., 1974.
4. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 1. - М.: Мир, 1973.
5. Органическая химия: Учеб. для студ. хим.-технол. вузов и фак./ А.А.Петров; Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко; Под ред. М.Д.Стадничука. 5-е изд., перераб. и доп.. – СПб.: Иван Фёдоров, 2003. – 62 (1)с.: ил.
6. Органическая химия: Учеб. Пособие для студ. вузов, обучающихся по спец. 03400 «Биология» / В.Г.Иванов; В.Г.Иванов др. – М.: Мастерство, 2003. – 620, (1)с.: ил.
7. Органическая химия: учеб. пособие для студ. вузов / А.М.Ким; А.М.Ким. – 4-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сибирское унив. изд-во, 2004. – 841 с.: ил. – Предм. Указ.: с.24 – 841.