

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева



А.А. Щербина

« 7 » мая 20 22 г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

1.4.3. Органическая химия

Москва 2022 г

Программа составлена Щекотихиным Андреем Егоровичем, доктором химических наук, профессором РАН, зав. кафедрой кафедры органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры органической химии «08» апреля 2022 г. протокол № 6

Общие положения

Программа вступительных испытаний по научной специальности 1.4.1. Органическая химия разработана учетом требований к поступающим, определёнными правилами приема.

Цель проведения экзамена - оценка уровня знаний поступающих в области научной специальности 1.4.1. Органическая химия для отбора наиболее подготовленных поступающих для обучения по программам подготовки научных и научно- педагогических кадров в аспирантуре.

Задачей вступительного испытания в аспирантуру является оценка уровня владения специальной дисциплиной.

Разделы программы

1. Форма проведения вступительного испытания.
2. Язык проведения вступительного испытания.
3. Содержание вступительного испытания.
4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.
5. Шкала оценивания и фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания вступительного испытания
6. Типовые задания, вопросы, иные материалы для проведения вступительного испытания.
7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию.

1. Форма проведения вступительного испытания.

Вступительное испытание проводится в устной форме.

2. Язык проведения вступительного испытания.

Язык проведения экзамена – русский.

3. Содержание вступительного испытания.

1. Оценка соответствия содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, оценка владение понятийным аппаратом, аргументированность выводов и доказательств, ясность, четкость и логика изложения материала.

2. Применение полученных теоретических знаний к решению практических вопросов химической технологии, способность к аналитической

деятельности; системность мышления и систематичность знания, гибкость и самостоятельность мышления.

4. Структурированное по разделам (предметным областям) содержание вступительного испытания.

Природа ковалентной связи.

Предмет органической химии. Цели и особенности органической химии. Взаимосвязь органической химии с другими науками, значение для общества. Природа ковалентной связи. Формулы Льюиса. Формальный заряд. Атомные орбитали (АО). Типы перекрывания орбиталей. Принцип максимального перекрывания. Теория гибридизации АО. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) и форма молекул. Атомно-орбитальные модели. Полярность ковалентной связи. Индуктивный эффект заместителей. Делокализованная ковалентная связь, условия делокализации. Сопряжение, виды сопряжения. Способы изображения делокализованной ковалентной связи. Теория резонанса. Сверхсопряжение.

Кислоты и основания в органической химии.

Кислоты и основания в органической химии. Теория Брэнстеда. Количественная оценка кислотности и основности. OH-, CN- и NH-Кислоты. Электронные эффекты, влияющие на кислотность и основность органических соединений. Обобщенная концепция кислот и оснований Льюиса. Кислотно-основные реакции Льюиса. Промежуточные соединения и частицы органических реакций: донорно-акцепторные комплексы, ионные пары, карбокатионы, карбанионы, ион-радикалы.

Количественное описание электронных эффектов заместителей. Понятие о σ , ρ -анализе. Реакционная серия. σ -Константы, их виды. Уравнения Гаммета и Тафта. Учёт стерического фактора.

Алканы.

Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Конформации, способы изображения, сравнительная устойчивость. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции алканов. Галогенирование метана. Механизм реакции. Теплоты отдельных стадий и суммарный тепловой эффект. Кинетика галогенирования метана. Энергетическая диаграмма реакции. Энергия активации. Переходное состояние. Реакции галогенирования гомологов метана:

ориентация, реакционная способность, региоселективность. Ряд устойчивости алкильных радикалов. Другие радикальные (цепные и нецепные) реакции алканов. Реакция Коновалова, механизм реакции. Сульфохлорирование по Риду, механизм реакции.

Циклоалканы.

Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Конформации. Типы напряжений в циклах. Относительная устойчивость циклоалканов. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Конформации циклогексана. Экваториальные и аксиальные связи. Пространственная изомерия замещенных циклогексанов. Реакции циклоалканов. Особенности реакций малых циклов. Важнейшие представители: циклопропан, циклопентан, циклогексан, декалины, стероиды, адамантан.

Алкены.

Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное строение и пространственная изомерия алкенов. Электронное строение. Реакции алкенов. Реакции электрофильного присоединения алкенов: присоединение галогеноводородов, воды, галогенов; механизмы реакций. Реакция оксимеркурирования-демеркурирования, механизм реакции. Гидроборирование алкенов, механизм реакции. Влияние строения алкилборана на региохимию реакции. Трансформации алкилборанов в соединения других классов. Особенности получения спиртов через кислотно-катализируемое присоединение воды, оксимеркурирование-демеркурирование и гидроборирование с последующим окислением. Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Правило Марковникова и его теоретическое объяснение.

Свободнорадикальное присоединение бромоводорода (перекисный эффект Караша), механизм реакции. Реакции радикального замещения алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: аллильное галогенирование, механизмы реакций. Озонолиз алкенов с последующим восстановлением, зависимость строения продуктов озонолиза от условий восстановления. Эпоксидирование алкенов (реакция Прилежаева). Син-дигидроксилирование алкенов: реакция Вагнера, реакция Криге, метод Майлса, реакция Вудворда; механизмы реакций. Окисление алкенов в присутствии солей палладия (Вакер-процесс). Гидроформилирование алкенов, получение спиртов и альдегидов.

Алкины.

Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции алкинов. СН-Кислотность терминальных алкинов, получение натриевых, литиевых, магниевых, медных и серебряных производных алкинов. Ацетилениды, строение и свойства. Реакции электрофильного присоединения, их механизмы и стереохимия. Нуклеофильное присоединение к алкинам, механизм реакции. Окисление алкинов. Стереоселективное восстановление алкинов: гетерогенное гидрирование алкинов и восстановление щелочными металлами в жидком аммиаке.

Алкадиены и полиены.

Гомологический ряд. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Аллены. Понятие о строении и свойствах. Алкадиены с сопряженными двойными связями. Пространственное и электронное строение бута-1,3-диена. Характеристика связей. Сопряжение. Оценки энергии сопряжения. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности.

Реакции алка-1,3-диенов. Особенности реакций присоединения: 1,2- и 1,4- (сопряженное) присоединение. Механизмы реакций. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к алкенам. Применение в промышленном синтезе. Понятие о натуральном и синтетическом каучуках. Важнейшие представители: бута-1,3-диен, циклопентадиен, циклоалкадиены, терпены, полиены, каротин.

Понятие о перициклических реакциях, их особенности и классификация. Циклоприсоединение. Циклодимеризация алкенов. Реакции Дильса-Альдера. Концепция граничных орбиталей. Объяснение особенностей протекания реакции Дильса-Альдера с позиции концепции граничных орбиталей. Использование реакции Дильса-Альдера для синтеза бициклических и полициклических соединений, *эндо*-правило.

Ароматические соединения.

Особенности физических и химических свойств бензола. Современные представления о строении бензола. Ароматический характер бензола. Энергия сопряжения. Расчет молекулы бензола по методу МОХ: диаграмма энергетических уровней, энергии МО. Энергия делокализации π - электронов (энергия резонанса). Графические изображения π -МО. ВЗМО и НСМО бензола. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Графический метод построения

диаграммы энергетических уровней ароматических соединений (метод Фроста). Небензоидные ароматические соединения, нейтральные молекулы и ионы.

Соединения бензольного ряда. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности.

Реакции электрофильного замещения. Реакции бензола: нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Условия реакций. Стадии образования и строение электрофильных агентов. Мягкие и жесткие электрофилы. Механизм реакции $S_E2(Ar)$.

Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость реакций электрофильного замещения: активирующие и дезактивирующие *орто-/пара*-ориентанты, дезактивирующие *мета*-ориентанты. Понятие об *инсо*-замещении, *инсо*-ориентанты. Ориентирующее действие заместителей как отражение электронного строения σ -комплекса. Факторы парциальных скоростей. Другие факторы, влияющие на соотношение изомеров. Согласованная и несогласованная ориентация двух и более заместителей.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление аренов по Бёрчу, механизм реакции; зависимость строения продукта восстановления от заместителя в бензольном кольце. Окисление алкилбензолов. Важнейшие представители: бензол, толуол, ксилолы, кумол, стирол.

Галогенопроизводные

Классификация. Номенклатура. Алкил- и аллилгалогениды. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома и элиминирования. Понятие нуклеофильности и основности реагентов. Амбидентные нуклеофильные реагенты. Бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения (S_N2). Влияние отдельных факторов на реакционную способность галогенопроизводных: строение субстрата, характер уходящей группы, сила нуклеофильного реагента, природа растворителя. Стереохимия реакций S_N2 . Мономолекулярный механизм нуклеофильного замещения. Влияние отдельных факторов на реакционную способность галогенопроизводных: строение субстрата, природа нуклеофильного агента и растворителя. Стереохимия реакций S_N1 . Влияние растворителя на направление и скорость реакций нуклеофильного замещения.

Реакции элиминирования. β -Элиминирование. Механизмы $E1$ и $E2$. Бимолекулярный механизм отщепления ($E2$). Влияние отдельных факторов

(структура субстрата, природа реагента и растворителя, температура) на реакционную способность галогеналканов. Стереохимия реакций E2. Направление реакций отщепления: правила Зайцева и Гофмана. Факторы, влияющие на направление реакций отщепления: устойчивость алкена и стерические эффекты. Конкуренция реакций S_N1 и E1, S_N2 и E2.

Винилгалогениды. Способы получения. Особенности связи углерод-галоген. Реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения, элиминирования, электрофильного присоединения.

Ароматические галогенопроизводные. Особенности связи углерод-галоген и реакции замещения галогена. Механизм замещения галогена в активированных галогенаренах (S_N2(Ar)) или механизм присоединения-отщепления). Практическое применение реакций S_N2(Ar): реагент Сенгера (2,4-динитрофторбензол) в определении N-концевой аминокислоты в пептидах. Неактивированные галогенопроизводные ароматических углеводородов; ариновый механизм замещения галогена (механизм отщепления-присоединения). Электронное строение и способы генерации аринов.

Металлорганические соединения.

Типы связей в элементарноорганических соединениях. Характеристика связей углерод-элемент в зависимости от положения элемента в Периодической системе элементов. Металлорганические соединения. Номенклатура. Способы получения литий- и магнийорганических соединений. Реакция Гриньяра, механизм. Строение реактивов Гриньяра и их реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода: кислотами, спиртами, аминами. Реакции с карбонильными соединениями (диоксидом углерода, альдегидами, кетонами). Взаимодействие с нитрилами. Реакция Гриньяра с галогенидами различных элементов как метод получения элементарноорганических соединений. Применение литийорганических соединений в органическом синтезе.

Комплексы переходных металлов. Общая характеристика переходных металлов и лигандов. Строение. Типы превращения комплексов переходных металлов. Понятие о каталитическом цикле. Реакции Сузуки, Хека, Кумады, Соногаширы и Бушвальда-Хартвига. Метатезис олефинов. Их роль в катализе промышленно важных органических реакций и асимметрическом синтезе.

Спирты.

Одноатомные спирты. Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Водородные связи в спиртах, влияние на физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности.

Химические свойства. ОН-Кислотность: образование алкоксидов, их строение и свойства. Основность и нуклеофильность спиртов и алкоксид-ионов: реакции алкилирования и ацилирования. Реакция этерификации, механизм реакции. Получение эфиров неорганических кислот. Реакции нуклеофильного замещения спиртов: особенности реакций S_N1 и S_N2 , реакционная способность, стереохимия, перегруппировки Вагнера-Меервейна и понятие о неклассических карбокатионах. Псевдогалогениды: образование мезилатов, тозилатов и трифлатов из спиртов, их строение и использование в органическом синтезе. Реакции элиминирования. Кислотно-катализируемая дегидратация: межмолекулярная дегидратация, внутримолекулярная дегидратация; механизмы, реакционная способность, направление отщепления. Правило Зайцева. Реакции спиртов с галогенидами фосфора и серы: механизмы и стереохимия. Взаимодействие спиртов с оксигалогенидами фосфора и серы. Влияние растворителя на направление реакции спиртов с хлористым тионилем, механизмы реакций. Окисление спиртов. Взаимодействие спиртов с перманганатом калия и оксидом марганца (IV). Окисление спиртов.

Фенолы.

Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Реакции гидроксигруппы. Кислотность. Влияние заместителей в кольце на кислотность. Образование феноксидов, их строение и свойства. Реакции алкилирования и ацилирования фенолов, механизм реакции. Реакции ароматического ядра: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, реакция Гаттермана, реакция Губена-Хеша, реакция Вильсмайера-Хаака. Реакция Кольбе, ее механизм и влияние различных факторов на ее результат. Реакция Реймера-Тимана. Взаимодействие с формальдегидом, механизм реакции. Гидрирование и окисление фенолов..

Простые эфиры и оксираны

Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Химические свойства. Основность. Реакции кислотного расщепления: механизмы и направление реакций расщепления. Окисление кислородом воздуха. Применение в органическом синтезе.

Пространственное и электронное строение этиленоксида. Химические свойства. Реакции с раскрытием эпоксидного кольца под действием различных нуклеофильных реагентов. Механизмы реакций и направление раскрытия кольца.

Кислотный и основной катализ нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла. Применение в промышленном органическом синтезе.

6.1. Альдегиды и кетоны.

Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Основность. Реакции нуклеофильного присоединения: общий механизм, основной и кислотный катализ, стереохимия. Реакции присоединения O-нуклеофилов: воды, одноатомных и многоатомных спиртов, алкоксидов; механизмы реакций. Понятие о защитных группах альдегидов и кетонов: оксоланы, способы их синтеза, устойчивость в ходе синтеза и способы удаления. Присоединение S-нуклеофилов: гидросульфита натрия и тиолов; механизмы реакций. 1,3-Дитианы и их использование в синтезе альдегидов и кетонов. Концепция обращения полярности карбонильной группы. Присоединение C-нуклеофилов: цианид-аниона, алкинид-ионов, металлоорганических соединений, илидов фосфора (реакция Виттига); механизмы реакций. Получение аллиловых и пропаргиловых спиртов. Реакции с N-нуклеофилами: аммиака, первичных и вторичных аминов, гидросиламина, гидразинов; механизмы реакций. Реакции с галогенонуклеофилами. Относительная реакционная способность альдегидов и кетонов.

СН-Кислотность и кето-енольная таутомерия. Енолизация. Реакции с участием α -водородных атомов. Реакции α -галогенирования, изотопного обмена и рацемизации; механизмы реакций, кислотный и основной катализ этих реакций. Енолят-ионы, их строение и способы генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов, механизмы реакций. Альдольное присоединение и кротоновая конденсация: механизмы реакций, кислый и основной катализ. Перекрестная альдольная конденсация, ее особенности и недостатки. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами (конденсация Кляйзена-Шмидта). Реакция Перкина, ее механизм. Аминометилование альдегидов и кетонов (реакция Манниха), ее механизм. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогенозамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского).

Реакции окисления: окисление реактивом Джонса, реактивом Толленса, соединениями марганца (VII). Окисление α -метиленовых групп альдегидов и кетонов диоксидом селена. Реакция Байера-Виллигера, ее механизм, влияние строения субстрата на результат реакции. Реакция Канниццаро, ее механизм.

Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановление альдегидов и кетонов с помощью комплексных гидридов (NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4), особенности процесса, контроль хемоселективности восстановления в присутствии других функциональных групп. Стереохимия восстановления карбонильной группы в хиральных субстратах: правило Крама. Восстановление карбонильных соединений до алканов (восстановление по Клемменсену и по Кижнеру-Вольфу). Реакции ароматических альдегидов и кетонов с участием ароматического ядра. Применение в промышленном органическом синтезе.

Карбоновые кислоты и их функциональные производные.

Одноосновные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Водородные связи в карбоновых кислотах. Физические свойства. Химические свойства. ОН-Кислотность. Зависимость между строением и кислотностью. *Орто*-эффект. Основность карбоновых кислот. Реакция этерификации, ее механизм. Взаимодействие с аммиаком, первичными и вторичными аминами, механизм реакций. Понятие о конденсирующих реагентах на примере *N,N'*-дициклогексилкарбодиимида, механизм процесса. Образование галогенангидридов, механизмы реакций. Реакции карбоновых кислот с участием α -углеродных атомов: α -галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому, механизм реакции. Восстановление. Реакции декарбоксилирования: электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Дюма и по Бородину-Хундиккеру, механизм реакции.

Функциональные производные, карбоновых кислот: галогенангидриды (ацилгалогениды), ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Особенности пространственного и электронного строения. Кислотный и основной катализ в химии функциональных производных карбоновых кислот. Понятие о нуклеофильном катализе.

Галогенангидриды. Способы получения. Взаимодействие с важнейшими N- и O-нуклеофилами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения – метод Гилмана для синтеза карбонильных соединений), механизмы реакций. Восстановление до альдегидов по Розенмунду-Зайцеву и при помощи комплексных гидридов.

Сложные эфиры. Способы получения. Гидролиз сложных эфиров в условиях кислого и основного катализа, механизмы процессов. Аммонолиз, механизм реакции. Переэтерификация, механизм реакции. Реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов. Сложноэфирная конденсация Кляйзена, ее механизм. Перекрестная конденсация Кляйзена. Внутримолекулярная конденсация

сложных эфиров дикарбоновых кислот (конденсация Дикмана). Конденсация сложных эфиров с карбонильными соединениями. Ацилоиновая конденсация.

Ангидриды карбоновых кислот. Способы получения. Реакции ангидридов кислот. Кетен, получение и свойства.

Нитрилы. Способы получения. Кислый и щелочной гидролиз нитрилов, механизм процессов. Восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов. Взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями. Кислотно-катализируемое взаимодействие нитрилов со спиртами (реакция Пиннера). Реакция нитрилов с ненасыщенными соединениями (реакция Риттера).

Амиды. Способы получения. Гидролиз, механизм реакции. Восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса, механизмы реакций.

Многоосновные карбоновые кислоты. Дикарбоновые кислоты жирного и ароматического ряда. Номенклатура. Способы получения. Физические и химические свойства. ОН-Кислотность. Образование функциональных производных. Реакции, протекающие при нагревании. Циклические ангидриды: получение, свойства. Применение дикарбоновых кислот в промышленном органическом синтезе.

1,3-Дикарбонильные соединения (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир и его аналоги), их способы получения, строение, СН-кислотность. Еноляты эфиров: строение, реакции алкилирования, ацилирования, гидролиза, декарбоксилирования. Кислотное и кетонное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы карбоновых кислот из малонового эфира. Получение кислот и кетонов из ацетоуксусного эфира. 1,3-Дикарбонильные соединения в реакции Михаэля. Реакции конденсации 1,3-дикарбонильных соединений с альдегидами (реакция Кнёвенагеля).

α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения.

α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Химические свойства. Нуклеофильное присоединение к α,β -ненасыщенные карбонильным соединениям: 1,2-присоединение (прямое присоединение) и 1,4-присоединение (сопряженное присоединение, реакция Михаэля). Доноры и акцепторы Михаэля. Факторы, влияющие на тип присоединения: строение субстрата, строение реагента. Присоединение металлоорганических соединений: реактивов Гриньяра, литийорганических соединений и литийдиалкилкупратов. Прямое и сопряженное присоединение цианид-аниона, контроль условий процесса для выбора типа присоединения. Значение реакции Михаэля в органическом синтезе.

Енаминный метод Сторка. Аннелирование по Робинсону, понятие о каскадных (домино) процессах.

Нитросоединения.

Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Таутомерия первичных и вторичных алифатических нитросоединений. Причины подвижности атома водорода при α -углеродном атоме. С_N-Кислотность первичных и вторичных нитроалканов и жирно-ароматических нитросоединений. Реакции со щелочами. Строение солей. Взаимодействие нитронат-ионов с карбонильными соединениями (реакция Анри). Ароматические нитросоединения. Реакции восстановления нитроаренов в кислой и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения).

Амины.

Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Строение и основность. Реакции с кислотами, строение солей, их номенклатура и свойства. Алкилирование и ацилирование; механизмы этих реакций. Четвертичные аммониевые соли и основания: получение, строение, свойства; расщепление четвертичных аммониевых оснований, направление реакций. Правило Гофмана. Енамины: алкилирование енаминов, сопряженное присоединение енаминов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям. Реакции аминов с азотистой кислотой. Особенности реакций электрофильного замещения в ароматических аминах (нитрование, галогенирование, сульфирование, формилирование).

Азо- и диазосоединения.

Получение диазосоединений реакцией диазотирования: условия проведения реакции и механизм, природа нитрозирующего реагента; различия в устойчивости насыщенных и ароматических диазосоединений. Физические свойства. Пространственное и электронное строение ароматических диазосоединений в зависимости от рН среды, таутомерные превращения. Химические свойства. Реакции, протекающие с выделением азота: замещение диазониевой группы на гидроксид-, алкоксигруппу, фтор, йод. Реакции

радикального замещения диазогруппы на хлор, бром, цианогруппу, нитрогруппу, водород, Реакции, протекающие без выделения азота: восстановление до арилгидразинов. Азосочетание. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Получение и применение азосоединений, азокрасители.

5. Критерии оценки.

Билет состоит из 2 вопросов, каждый из вопросов оценивается в 40 баллов. Ответы на дополнительные вопросы оцениваются в 20 баллов.

Шкала оценивания:

Ответ на вопросы билета	Всестороннее, систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, не до конца усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, практически не усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии
Количество баллов	40	30	20	10

6. Примерный перечень вопросов для экзамена

1. Природа ковалентной связи. Дублет-октетный принцип Льюиса. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул.
2. Электронные эффекты и теория резонанса в органической химии.
3. Донорные и акцепторные заместители. Привести примеры их влияния на направление реакций.
4. Кислоты и основания по теории Брэнстеда. Примеры их кислотно-основного взаимодействия. Определение смещения равновесия.
5. Кислоты и основания Льюиса. Примеры кислотно-основных реакций Льюиса.
6. Механизмы радикальных реакций алканов их особенности.
7. Что такое оптическая активность? Абсолютная и относительная конфигурации хиральных молекул. Привести примеры.
8. Энантиомеры и диастереомеры. Способы их изображения и обозначения. Стереизомерия в химических реакциях.
9. Реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера) и электроциклические реакции. Основные положения и механизмы реакций.
10. Механизмы реакций гидрогалогенирования и гидратации алкенов. Правило Марковникова и его теоретическое обоснование. Реакции

оксимеркурирования.

11. Получение наименее замещённых спиртов из алкенов по реакции гидроборирования. Механизмы реакций

12. Радикальное присоединение и замещение в алкенах. Механизмы реакций.

13. Электрофильное и нуклеофильное присоединение в алкинах. Механизмы реакций.

14. Электрофильное присоединение к сопряжённым диенам. Механизмы реакций, влияние температуры на соотношение продуктов.

15. Особенности электрофильного замещения в ароматическом ряду. Ориентирующее влияние заместителей, механизм реакций.

16. Бимолекулярное и мономолекулярное нуклеофильное замещение. Особенности механизмов. Примеры. Стереохимия.

17. Мономолекулярное и бимолекулярное элиминирование в спиртах и галогенопроизводных.

18. Нуклеофильное замещение галогена в активированных галогенаренах.

19. Нуклеофильное замещение галогена в неактивированных галогенаренах.

20. Реактив Гриньяра и литийорганические соединения. Реакции нуклеофильного присоединения.

21. Сравнение кислотно-основных и нуклеофильных свойств спиртов, фенолов и карбоновых кислот.

22. Кето-енольная таутомерия. Реакции енольных форм.

23. Химические свойства спиртов и фенолов.

24. Химические свойства карбонильных соединений.

25. Альдольно-кетоновая конденсация. Перекрёстная конденсация (Кляйзена-Шмидта). Кислотный и основной катализ. Механизмы реакций.

26. Методы получения и химические свойства карбоновых кислот и их производных. Механизмы реакций нуклеофильного присоединения.

27. Реакции, идущие с образованием и разрывом связей С-С. (Примеры увеличения и уменьшения углеродной цепи)

28. С-Н кислотность нитро соединений. Пример реакции.

29. Амины как нуклеофилы в реакциях замещения и присоединения. Расщепление четвертичных оснований по Гофману. Механизмы реакций.

30. Реакция диазотирования. Особенности механизма. Побочные реакции при различных значениях рН-среды.

31. Реакция солей диазония. Механизмы реакций солей диазония с выделением азота и азосочетания.

7. Список рекомендуемой литературы

1. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 368 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 2. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 520 с.
3. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 3. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 392 с.
4. Травень В.Ф., Щекотихин А.Е. Практикум по органической химии. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.