

**Минпросвещения России**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»**

**ПРОГРАММА**  
**ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА**

**Научная специальность:**

**1.4.3 Органическая химия**

**Форма обучения – очная**

**Тула – 2024**

## Содержание программы

### 1. Теория строения органических веществ

Становление органической химии как науки. Особенности органических соединений. Валентные состояния атома углерода. Гибридизация. Бесконечное многообразие органических молекул, обусловленное катенацией. Явление изомерии. Взаимное влияние атомов в молекуле. Природа химической связи в органических веществах. Электровалентная и ковалентная связь и их характеристика. Взаимосвязь между реакционной способностью органических соединений и их строением. Теория химического строения органических веществ А.М. Бутлерова. Классификация органических соединений. Классификация по электронной природе реагента. Нуклеофильные и электрофильные реагенты. Классификация по изменению числа частиц в ходе реакции. Классификация по частным признакам.

### 2. Предельные углеводороды

**Алканы.** Их строение, структурная и пространственная изомерия. Историческая, Рациональная и систематическая (IUPAC) номенклатура алканов. Способы получения алканов: а) без изменения углеродного скелета, б) с увеличением углеродной цепи, в) с уменьшением длины цепи. Физические свойства алканов, закономерности в изменениях температур кипения и плавления в гомологическом ряду. Химические свойства алканов. Реакции замещения, механизмы реакций Sr. Галогенирование, сравнение устойчивости первичных вторичных и третичных радикалов. Сульфохлорирование, использование сульфохлоридов в производстве моющих средств. Жидкофазное и парофазное нитрование алканов. Окисление. Горение, окисление до кислот, спиртов, окисление метана до формальдегида, реакции термического крекинга алканов и изомеризации. Экологические проблемы, связанные с использованием метана и его гомологов в качестве топлива. Роль метана в создании "парникового эффекта" и разрушение озонового слоя.

### 3. Непредельные углеводороды.

**3.1. Алкены.** Их строение, структурная и пространственная изомеризация. Историческая, рациональная и систематическая номенклатура алкенов. Способы получения; крекинг нефтепродуктов, дегидрогалогенирование галогеналканов, дегидратация спиртов, дегалогенирование винильных дигалогеналканов. Химические свойства алкенов. Сопоставление поляризуемости  $\sigma$  и  $\pi$  связей. Реакции присоединения: гидрирование, галогенирование, двустадийный механизм электрофильного присоединения. Гидрогалогенирование алкенов, правило Марковникова, его объяснения с учетом статистических и динамических факторов, исключение из правила Марковникова. Гидратация алкенов и гипогалогенирование. Хлорирование алкенов при высокой температуре. Окисление алкенов, без разрыва C-C-связей: реакция Вагнера и получение эпоксисоединений. Окисление сильными окислителями, озонидное расщепление. Полимеризация алкенов, радикальная и катионная, понятие о стереоспецифических катализаторах Цмглара-Натта. Полиэтилен и полипропилен как примеры стойких загрязнителей природы.

**3.2. Ацетиленовые углеводороды.** Электронное строение ацетилена, электроотрицательность атома углерода, сопоставление поляризуемости двойной и тройной связей. Номенклатура ацетиленовых углеводородов. Способы получения алкинов: из карбида кальция, крекингом метана, из дигалогенидов и тетрагалогенидов. Химические свойства. Кислотные свойства алкинов. Реакции присоединения к алкинам. Гидрирование алкинов. Гидрогалогенирование алкинов, гидратация, присоединение синильной и уксусной кислот, спиртов. Сравнение скорости присоединения электрофильных реагентов по двойной и тройной связям.

Олигомеризация алкинов: получение винилацетилена, бензола, циклооктатетраена, карбина. Ацетилен как сырьё в промышленности органического синтеза, использование ацетилена в автогенной сварке и резке металлов. Взрывоопасность, возникающая при смешении ацетилена с воздухом.

**3.3. Диеновые углеводороды.** Их классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза диенов с сопряженными связями. Получение 1,3-бутадиена из бутан-бутиленовой фракции крекинг-газов и этилового спирта. Получение изопрена из пентановой фракции нефти. Электронное строение 1,3-бутадиена, эффект сопряжения. Особенность химических свойств диенов, механизм присоединения к сопряженным диенам, кинетический и термодинамический контроль реакции. Сравнение реакционной способности алкенов, алкинов и диеновых углеводородов в реакциях электрофильного присоединения. Натуральный каучук, его строение. Синтетические бутадиеновый, дивинильный, изопреновый, хлоропреновый каучуки. Изопреновое звено в природных соединениях. Терпены как производные изопрена. Моно- и бициклические терпены.

**3.4. Арены. Бензол и его производные.** Структурная изомерия производных бензола. Способы получения бензола и его производных: дегидрирование циклогесана, реакция Зелинского, алкилирование бензола, реакция Дюма, реакция Вюрца-Фиттига. Электронное строение бензола. Представление об ароматичности, правила ароматичности. Химические свойства бензола и его гомологов: алкилирование, нитрование, сульфирование, ацилирование, галогенирование, гидрирование, окисление. Механизмы реакций радикального замещения в боковой цепи и электрофильного замещения в ароматическом ядре. Применение.

*Правила ориентации в бензольном ядре.* Заместители, активирующие и дезактивирующие ароматическое ядро в реакциях электрофильного замещения. Ориентанты первого и второго рода в реакциях электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

*Нафталин, антрацен, фенантрен.* Номенклатура. Общие и специфические способы получения. Строение. Химические свойства, сходство и различия химических свойств с бензолом. Правила ориентации в нафталиновом ядре. Применение.

*Дифенил, дифенилметан, трифенилметан, стильбен, толан.* Общие и специфические способы получения. Строение. Химические свойства, сходство и различия химических свойств с бензолом. Бензидин. Применение.

#### **4. Галогенпроизводные углеводородов.**

**4.1. Галогеналкилы.** Номенклатура, изомерия, строение алкилгалогенидов, энергия, полярность и поляризуемость связи C-Hal. Получение галогеналканов из спиртов, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Получение фтор- и иод-замещенных. Химические свойства. Нуклеофильное замещение галогена на другие группы. Механизмы моно- и бимолекулярного замещения, факторы, влияющие на скорость замещения. Реакции отщепления E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub>, правило Зайцева. Влияние различных факторов на направление реакций. Взаимодействие галогеналканов с металлами. Фреоны как загрязнители окружающей среды.

**4.2. Арилгалогениды.** Получение арилгалогенидов галогенированием в ядро, механизм реакции. Условия галоидирования толуола в ядро и боковую цепь. Строение галогенидов, электронное строение хлорбензола, ориентирующее действие галогена. Сравнение реакционной способности галогеналканов, галогеналкенов и арилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Химические свойства. Механизмы замещения галогена для активированных и не активированных систем. Свойства галогена в боковой цепи, механизм замещения.

#### **5. Гидроксилпроизводные углеводородов.**

**5.1 Одноатомные спирты.** Гомологический ряд, номенклатура спиртов, первичные,

вторичные и третичные спирты. Изомерия углеродной цепи, положения функциональной группы, оптическая и конформационная. Промышленные и лабораторные способы получения спиртов: окисление алканов, гидратация алкенов, синтез спиртов с помощью реактива Гриньяра, получение гидролизом сложных эфиров. Физические свойства спиртов, причина повышения температуры кипения. Химические свойства спиртов. Первичные, вторичные и третичные спирты. Электронное строение этанола, схема сигма-связей, их полярность. Кислотно-основные свойства спиртов, сравнение кислотных свойств воды, первичных, вторичных и третичных спиртов. Взаимодействие спиртов с металлами, магниорганическими соединениями. Понятие об оксониевых солях. Нуклеофильное замещение группы ОН. Взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами, механизмы реакций, сравнение реакционной способности первичных, вторичных и третичных спиртов; сравнение реакционной способности галогеноводородных кислот. Действие на спирты галогенопроизводных фосфора и серы. Взаимодействие спиртов с серной кислотой, получение сложных и простых эфиров, этиленовых углеводородов. Получение сложных эфиров карбоновых кислот. Окисление спиртов, химическое и каталитическое, действие окислителей на первичные, вторичные и третичные спирты. Идентификация спиртов. Проба Лукаса, цветная реакция с оксидом хрома (6) в серной кислоте, иодоформная реакция этанола и вторичных спиртов. Токсичность спиртов. Этанол – социальный токсин. Метанол – топливо будущего.

**5.2. Двух- и трехатомные спирты.** Гликоли, изомерия, номенклатура. Получение реакцией Вагнера, через окись этилена, гидролизом дигалогензамещенных. Глицерин, получение гидролизом жиров и из аллилхлорида. Химические свойства диолов и триолов: кислотные свойства, образование эфиров, тринитрат глицерина, глицерат меди. Биологическая роль этиленгликоля и глицерина.

**5.3. Ароматические сульфокислоты. Фенолы.** Номенклатура, физические свойства сульфокислот и фенола. Получение фенола из изопропилбензола, щелочным плавлением сульфокислот и гидролизом арилгалогенидов. Выделение фенолов и крезолов из каменноугольной смолы. Электронное строение фенола с учетом  $-I$  и  $+M$  эффектов, ориентирующее влияние ОН и сульфо- групп.

#### **6. Карбонильные соединения и их производные.**

**6.1 Алифатические альдегиды и кетоны.** Гомологические ряды, номенклатура, изомерия альдегидов и кетонов. Электронное строение карбонильной группы ( $-I$ ,  $+M$  – эффекты), влияние на углеводородный радикал. Полярность и поляризуемость карбонильной группы. Получение карбонильных соединений окислением и дегидрированием спиртов, гидролизом геминальных дигалогеналканов, гидратацией алкинов, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции присоединения, их механизм, примеры реакций: присоединение HCN, спиртов, гидросульфита натрия, магниорганических соединений. Реакции с аммиаком и его производными. Реакции с участием  $\alpha$ -водородного атома. Механизм альдольно-кетоновой конденсации. Взаимодействие с хлором и пентахлоридом фосфора. Окислительно-восстановительные реакции. Каталитическое и химическое восстановление. Окисление альдегидов и кетонов, правило Попова. Реакции С. Канниццаро и В.Е. Тищенко. Полимеризация альдегидов. Качественные реакции альдегидов: реакция серебряного зеркала, взаимодействие с фуксинсернистой кислотой и гидроксидом меди (2). Особые свойства муравьиного альдегида. Качественные реакции на кетоны: взаимодействие с нитропруссидом натрия, иодофобная реакция.

**6.2. Ароматические альдегиды и кетоны.** Гомологические ряды, номенклатура, изомерия альдегидов и кетонов. Электронное строение карбонильной группы ( $-I$ ,  $+M$  – эффекты),

влияние на углеводородный радикал. Полярность и поляризуемость карбонильной группы. Получение карбонильных соединений. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции присоединения, их механизм, примеры реакций: присоединение HCN, спиртов, гидросульфита натрия, магнийорганических соединений. Механизм альдольно-кетоновой, бензоиновой конденсации. Взаимодействие с хлором и пентахлоридом фосфора. Окислительно-восстановительные реакции. Каталитическое и химическое восстановление. Окисление альдегидов и кетонов. Реакции С. Канниццаро и В.Е. Тищенко. Качественные реакции альдегидов: реакция серебряного зеркала, взаимодействие с фуксинсернистой кислотой и гидроксидом меди (2). Особые свойства муравьиного альдегида. Качественные реакции на кетоны: взаимодействие с нитропруссидом натрия, иодофобная реакция

## **7 Карбоновые кислоты и их производные.**

**7.1. Насыщенные монокарбоновые кислоты.** Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Получение карбоновых кислот окислением спиртов, парафинов гидролизом нитрилов, геминальных тригалогеналканов, карбоксилацией реактивов Гриньяра, из малоновых и ацетоуксусных эфиров. Физические свойства карбоновых кислот, межмолекулярные водородные связи. Электронное строение карбоксильной группы,  $p, \pi$ -сопряжение, взаимное влияние карбонильной и гидроксильной групп. Кислотные свойства монокарбоновых кислот, влияние строения радикала и заместителей в цепи на кислотные свойства. Соли, их использование для получения алканов и кетонов. Галогенирование кислот. Синтетические моющие средства как загрязнители природной среды, способы нейтрализации СМС. Производные монокарбоновых кислот. Нуклеофильное замещение в ацильной группе. Хлорангидриды. Получение при взаимодействии с тионилхлоридом и хлоридом фосфора (5). Реакции гидролиза, алкоголиза и аммонолиза хлорангидридов, галогенангидриды как ацилирующие агенты. Ангидриды кислот, их получение, химические свойства. Сложные эфиры карбоновых кислот. Механизм реакции этерификации. Гидролиз сложных эфиров, реакции переэтерификации и аммонолиза. Сложные эфиры в природе, их значение в промышленности. Амиды карбоновых кислот, электронное строение амидов. Способы получения амидов: ацилирование аминов, неполный гидролиз нитрилов, термическое разложение аммониевых солей. Химические свойства. Взаимодействие с азотистой кислотой. Сравнение реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения производных кислот с учетом индуктивного и мезомерного эффектов функциональных групп.

**7.2 Непредельные кислоты жирного ряда.** Номенклатура, изомерия. Акриловая, метакриловая, кетоновая, изокетоновая, винилуксусная кислоты. Реакции присоединения к  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельным кислотам. Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Жиры. Строение жиров, высшие предельные и непредельные кислоты, входящие в состав жиров. Гидролиз жиров, гидрогенизация.

**7.3 Дикарбоновые кислоты.** Получение щавелевой кислоты из формиата натрия, малоновой кислоты из хлоруксусной, адипиновой – окислением циклогексанола. Сравнение констант ионизации щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислот с константами ионизации монокарбоновых кислот. Особые свойства дикарбоновых кислот – отношение к нагреванию. Щавелевая кислота, разложение при нагревании с серной кислотой, отношение к окислителям. Малоновая кислота, малоновый эфир, подвижность  $\alpha$ -водородного атома. Использование малонового эфира для синтеза моно- и дикарбоновых кислот. Янтарная, адипиновая кислота, их практическое значение. Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая, их кислотные свойства, отношение к нагреванию.

**7.4. Карбоновые кислоты ароматического ряда.** Бензойная кислота, способы её получения. Влияние заместителей в кольце на кислотные свойства бензойной кислоты. Реакции по ядру. Дикарбоновые кислоты, фталевая кислота, получение из о-ксилола и нафталина. Фталевый ангидрид. Использование диалкилфталатов в качестве реппелентов и пластификаторов. Терефталевая кислота, диметилтерефталат, полиэфирное волокно лавсан.

**7.5. Гидроксикарбоновые кислоты.** Гликолевая, молочная,  $\beta$ -гидроксипропионовая. Способы получения: через гидроксилнитрилы, гидролизом галогензамещенных кислот, гидратацией непредельных кислот. Влияние гидроксила на кислотные свойства, химические свойства гидроксикислот как бифункциональных производных. Отношение к нагреванию  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -гидроксикислот. Салициловая кислота, её получение. Ацетилсалициловая кислота, салол,  $\beta$ -аминосалициловая кислота. Оптическая изомерия гидроксикислот. Стереохимическая гипотеза Вант-Гоффа, и Ле-Беля. Соединения с одним ассиметричным атомом, проекционные формулы Фишера, зеркальные антиподы, рацемическая смесь. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Оптическая изомерия гидроксикислот с двумя ассиметричными атомами, энантиомеры и диастереомеры, различие их физических свойств. Понятие об ассиметрическом синтезе. Стереохимия реакций замещений, Вальденовское обращение.

**7.6. Аминокислоты.** Номенклатура, изомерия аминокислот. Получение аминокислот из альдегидов и кетонов и аминированием галогенкислот. Химические свойства аминокислот, амфотерность и образование биполярных ионов. Реакции по карбоксильной группе: получение эфиров, галогенангидридов, амидов. Реакции по аминогруппе: ацилирование, алкилирование, взаимодействие с азотистой кислотой. Отношение к нагреванию  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -кислот. Понятие о полипептидах. Полиамидный полимер капрон.

## **8. Азотосодержащие органические соединения.**

**8.1. Алифатические нитросоединения.** Гомологический ряд, номенклатура, изомерия, строение, химические свойства алифатических и нитросоединений. Аци-формы. Взаимодействие со щелочами.

**8.2. Алифатические амины.** Применение. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия, строение, химические свойства алифатических аминов. Взаимодействие с азотистой кислотой. Применение.

**8.3. Ароматические амины.** Классификация, изомерия, номенклатура. Каталитическое и химическое восстановление нитрогруппы. Условия получения анилина из хлорбензола. Получение вторичных и третичных аминов. Электронное строение анилина, ориентирующее влияние аминогруппы. Химические свойства аминов. Реакции аминогруппы: кислотнo-основные свойства, сопоставление со свойствами алифатических аминов и аммиака. Влияние заместителей в кольце на основные свойства анилина. Алкилирование, ацилирование, арилирование аминогруппы, образование основания Шиффа. Реакции с азотистой кислотой первичных, вторичных и третичных аминов. Реакции в ароматическом ядре: галогенирование анилина, нитрование в концентрированной серной кислоте. Получение о- и п-нитроанилина, сульфаниловой кислоты. Понятие о сульфамидных препаратах. Продукты восстановления ароматических нитросоединений. Восстановление нитробензола цинком в щелочной и нейтральной среде. Бензидиновая перегруппировка.

**8.4. Соли арилдиазония.** Получение солей диазония, условия диазотирования, механизм. Формы диазосоединений в зависимости от pH среды: соль диазония, гидроксидарилдиазония, диазогидрот, диазотат. Реакции солей диазония с выделением азота. Термическое разложение солей диазония, гидролиз, алкоголиз, получение арилфторидов, замещение диазогруппы на водород, иод, хлор, бром, нитрильную группу. Реакции солей диазония без выделения

азота. Реакции азосочетания с фенолами и третичными аминами, условия. Механизм азосочетания.

**8.5. Азосоединения.** Азокрасители, примеры: *p*-гидроксиазобензол, *n*-диметилазобензол, метилоранж, кого-красный. Объяснение окраски наличием системы сопряженных связей. Причины изменения окраски в кислой среде метилоранжа и конго-красного.

### **9 Гетероциклические углеводороды.**

**9.1. Пятичленные гетероциклы.** Пиррол, фуран, тиофен, их электронное строение и ароматичность. Получение пиррола, фурана и тиофена, цикл Юрьева. Реакции присоединения: гидрирование, диеновый синтез. Реакции электрофильного замещения, мягкие нитрующие, ацилирующие и сульфлирующие реагенты. Ацидофобность пиррола и фурана. Кислотные свойства пиррола, парфиновая группировка. Красящие вещества крови и зелёных листьев. Индол, индоксил, индиго. Биологическое значение производных индола. Триптофан, гетероауксин.

**9.2. Шестичленные гетероциклы.** Пиридин, электронное строение, энергия мезомерии. Реакции электрофильного замещения, сравнение электронной способности пиридина, бензола, пятичленных гетероциклов. Реакции нуклеофильного замещения в ядре пиридина, получение 2-аминопиридина. Основные свойства пиридина, сопоставление с основными свойствами пиперидина, пиррола, анилина. Реакции гидрирования и окисления пиридина. Понятие об алкалоидах. Природные соединения: гемоглобин, хлорофил, пигменты желчи.

**9.3. Гетероциклы с несколькими гетероатомами.** Оксазол, тиазол, пиразол, имидазол. Биологическое и медицинское значение производных тиазола (витамины В<sub>1</sub>, В<sub>6</sub>, пенициллин, норсульфазол). Биологическое значение производных имидазола (гистидин, гистамин, нуклеиновые кислоты). Пиримидин, пиримидиновые основания: урацил (2,6-дигидроксипиримидин), тимин (5-метил-2,6-дигидроксипиримидин), цитозин (6-амино-2-гидроксипиримидин). Лактимлактамная таутомерия. Ароматическая система пурина. Пуриновые основания: аденин (6-аминопурин), гуанин (2-амино-6-гидроксипурин). Таутомерные формы. Кофеин, теобромин, теофеллин, ксантины. Пиримидиновые основания. Пуриновые алкалоиды. Нуклеозиды и нуклеотиды. Полинуклеотиды.

### **10. Понятия о супрамолекулярной химии.**

Типы взаимодействий, обуславливающие супрамолекулярные взаимодействия. Молекулярное распознавание. Самосборка, самоорганизация – самоорганизующиеся молекулы. Понятие рецептора (хозяина) и субстрата (гостя). Супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Правило аналогии Никитина. Клатраты. Краун-эфиры и их комплексы. Ионофоры. Криптандалы, сферандалы, каветандалы. Карцерандалы. Торандалы. Применение.

### **Рекомендуемая литература для поступающих**

1. Травень, В.Ф. Органическая химия: В 2 томах: Учебник для студ. вузов. М: Академкнига. Т.1,2.-2006
2. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. – М.: Бинوم. 2007. – 703 с.
3. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.
4. Органическая химия: В 2 кн.: Учеб. для студ. Вузов / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. -2-е изд., стер. -М: Дрофа.-2003, 2005.
5. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
6. И.Б. Репинская, М.С. Шварцберг Избранные методы синтеза органических

соединений: Учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Химия". Новосибирск: Изд. Новосиб. ун-та, 2000.

7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.

**Разработчик:**

Фамилия, имя, отчество	Учёная степень	Учёное звание	Должность
Атрощенко Ю.М.	Д.хим.н.	профессор	Директор ЦТП «Передовые химические и биотехнологии»

**Рецензент:**

Фамилия, имя, отчество	Учёная степень	Учёное звание	Должность
Иванищев В.В.	Д.биол.н.	профессор	Зав.кафедрой биологии и технологии живых систем



