

МИНПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Научная специальность:

1.4.3 Органическая химия

Тула - 2025

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 σ и π 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 E₁ и E₂, 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 α -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. Канницаро 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 малонового и ацетоуксусного эфиров. Физические свойства карбоновых кислот, межмолекулярные водородные связи. Электронное строение карбоксильной группы, р,π-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 α- и β-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 α-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. Терепфталева кислота, диметилтерефталат, полиэфирное волокно лавсан.

7.5. Гидроксикарбоновые кислоты. Гликолевая, молочная, β -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 α -, β -, γ - и δ -гидроксикислот. Салициловая кислота, её получение. Ацетилсалициловая кислота, салол, β -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 α -, β -, γ - и δ -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 арилдiazония. Получение солей diaзония, условия diaзотирования, механизм. Формы diaзосоединений в зависимости от pH среды: соль diaзония, гидроксидарилдiazония, diaзогидрот, diaзотат. Реакции солей diaзония с выделением азота. Термическое разложение солей diaзония, гидролиз, алкоголиз, получение арилфторидов, замещение diaзогруппы на водород, иод, хлор, бром, нитрильную группу. Реакции солей diaзония без выделения

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

8.5. Азосоединения. Азокрасители, примеры: *p*-гидроксиазобензол, *m*-диметилазобензол, метилоранж, конго-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 зеленых 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. Оказол, триазол, пиразол, имидазол. Биологическое и медицинское значение производных триазола (витамины В₁, В₆, пенициллин, норсульфазол). Биологическое значение производных имидазола (гистидин, гистамин, нуклеиновые кислоты). Пиримидин, пиримидиновые основания: урацил (2,6-дигидроксиимидин), тимин (5-метил-2,6-дигидроксиимидин), цитозин (6-амино-2-гидроксиимидин). Лактим-лактазная 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. Криптанты, сферанды, каветанды. Карцеранды. Торанды. 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.: Бином. 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.