

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина»
(ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина»)

Программа
вступительного испытания для поступающих на обучение
по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по
специальной дисциплине

Направление 04.06.01 «Химические науки»
Направленность 02.00.03 «Органическая химия»

Сыктывкар 2021

Пояснительная записка

Программа вступительного испытания составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» направленность 02.00.03 «Органическая химия» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)

Целью вступительного испытания является проверка уровня профессиональной компетентности и готовности будущих аспирантов к поступлению в аспирантуру, владения теоретической базой.

Задачи вступительного испытания по неорганической химии состоят в определении:

- готовности абитуриента продемонстрировать наличие общепрофессиональных умений;

- способности генерировать новые идеи при решении исследовательских и практических задач;

- способности проектировать и осуществлять комплексные исследования на основе целостного системного научного мировоззрения;

- способности планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития;

- уровня сформированности профессиональных компетенций, соответствующих основным видам профессиональной деятельности.

Поступающий в аспирантуру должен иметь диплом о высшем образовании магистра или специалиста, желательно, соответствующий выбранному направлению подготовки. При поступлении принимается письменное вступительное испытание - реферат по общей и прикладной органической химии. Вступительное испытание может быть проведено как в очной, так и дистанционной форме с использованием информационно-коммуникационных технологий и электронных образовательных систем.

Содержание программы

1. Введение

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Классификация органических соединений.

Основные положения теории строения органических соединений. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -Связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты и способы изображения этих эффектов. Примеры групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц. Резонансные структуры, правила их построения.

Основы стереохимии

Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, “лесопильные козлы”, проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная (*син*-перипланарная), заторможенная (*анти*-перипланарная) скошенная (*гош*-) конформации.

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы.

Принцип R,S-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана-Ингольда-Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э. Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезо-формы. Эритро- и трео-номенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. Цис-, транс-; Z-, E- и син-, анти - номенклатура.

2. Алканы

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа C-C и C-H связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов (дейтериеводородный обмен и галогенирование и нитрование в суперкислой среде).

3. Алкены

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *виц*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, перегруппировки промежуточных карбокатионов. Гидрогалогенирование: понятие о би- и тримолекулярных механизмах. Гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие реагенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Н.А. Прилежаев) и до диолов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Стереохимия гидроксирования алкенов. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов с помощью $KMnO_4$ или $Na_2Cr_2O_7$ в условиях межфазного катализа. Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харацу (механизм) и аллильное галогенирование. Молекулярные π -орбитали аллильного радикала. Радикальная и координационная (металлокомплексная) полимеризация алкенов.

4. Алкины

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.

Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. СН-кислотность ацетилена. Ацетилениды натрия и меди. Магнийорганические производные алкинов (Ж.И. Иоцич): их получение и использование в органическом синтезе.

5. Алкадиены

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.

Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион, его π -орбитали. 1,2- и 1,4-присоединение, энергетический профиль реакции, термодинамический и кинетический контроль. Полимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе. Участие низших свободных (НСМО) и высших заполненных (ВЗМО) орбиталей реагентов в образовании переходного состояния реакции диенового синтеза.

Строение аллена, реакции присоединения к алленам.

6. Алициклические соединения

Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления и окисления.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Н.Я. Демьянов). Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации). Трансанулярные реакции в средних циклах.

7. Арены

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропенил-аниона, катиона циклопентадиенилия.

Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и

каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции *кросс*-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клемменсена), протолиз арилмагнийгалогенидов.

Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

8. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на

примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Триарилметилкатионы, анионы и радикалы. Методы их генерирования и стабильность.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования.

9. Нуклеофильное ароматическое замещение

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

1. Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

2. Механизм присоединения-отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

3. S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

4. Механизм $S_{RN}1$ в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ион-радикальной цепи.

10. Галогенпроизводные углеводородов

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах, как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот,

углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1 , S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции S_N2 -типа. Кинетика, стереохимия, вальденовское обращение. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций..

Реакции S_N1 -типа. Кинетика, стереохимия, зависимость S_N1 процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов. Понятие об ионных парах.

11. Реакции элиминирования

Реакции элиминирования. α - и β -Элиминирование. Классификация механизмов β -элиминирования: $E1$, $E2$ и $E1c_b$. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование. Влияние природы основания и уходящей группы на направление отщепления. Конкуренция процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций β -элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.

Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены - частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

Взаимодействие галогеналканов с металлами (образование реактивов Гриньяра, реакция Вюрца).

Винилгалогениды как соединения с пониженной подвижностью атома галогена.

12. Металлоорганические соединения

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза: взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидами. Представление о шкале С-Н кислотности углеводородов. Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот..

13. Гидроксипроизводные углеводородов

Одноатомные спирты. Гомологический ряд, классификация, изомерия и номенклатура. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Спирты, как основания Льюиса. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора, хлористого тионила). Механизмы S_N1 , S_N2 , и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Реагенты окисления на основе хромового ангидрида и двуокиси марганца. Механизм окисления спиртов хромовым ангидридом.

Двухатомные спирты. Методы синтеза. Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей аренидазония. Кумольный способ получения фенола в промышленности.

Свойства фенолов. Фенолы как ОН-кислоты. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония, алкилирование и ацилирование. Перегруппировка Фриса. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.

14. Простые эфиры

Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов.

Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства α -галогенэфиров. Виниловые эфиры их получение (из ацетилена и α -галогенэфиров)

15. Альдегиды и кетоны

Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений.

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.

Кето-енольная таутомерия. Енолизация альдегидов и кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена водорода и рацемизации оптически активных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Кето-енольная таутомерия кетонов, 1,3-дикетонов и 1,3-кетэфиров. Влияние структурных факторов и природы растворителя на положение кето-енольного равновесия и зависимость его от соотношения С-Н и О-Н кислотности кетона и енола. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Алкилирование и ацилирование енаминов.

Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых, борных енолятов и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления; восстановление С=О группы до СН₂-группы: реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Ион-радикальная димеризация альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Веллигеру. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (прямая и перекрестная реакции)

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление алиловых спиртов. Сопряжение карбонильной

группы с двойной углерод-углеродной связью. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов (Михаэль).

16. Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтеза на основе малонового и ацетоуксусного эфиров.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида, бензоилхлорида. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). *Ангидриды.* Методы получения: дегидратация кислот с помощью P_2O_5 и фталевогоангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами.

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов. Методы синтеза циклических сложных эфиров - лактонов. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями,

восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная (Л. Кляйзен) и ацилоиновая конденсации.

Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки А. Гофмана, Т. Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво).

Двухосновные кислоты. Щавелевая кислота. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кнёвенагель). Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид.

α,β -Непредельные кислоты. Реакции присоединения по двойной C=C связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами по Вагнеру (KMnO₄).

17. Хиноны

Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, спиртов, реакция с диенами. Хингидрон. Комплексы с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об анион-радикалах. Гидрохинон как ингибитор свободнорадикальных реакций.

18. Нитросоединения

Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона), нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами,

конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.

Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах. Образование комплексов с переносом заряда .

19. Амины

Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.

20. Диазосоединения

Общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, α -диазокарбонильные соединения.

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

21. Гетероциклические соединения

Классификация гетероциклов, номенклатура.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиюфен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), синтез пирролов по Кнорру, взаимные переходы (реакция Юрьева). Ароматичность. Молекулярные π -орбитали пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.

Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом.

Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Ароматичность пиридина, молекулярные π -орбитали пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

22. Аминокислоты, пептиды и белки

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм.

Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, окисление аминокислот.

Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

23. Углеводы

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдопентозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры.

Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов, как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов иодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

Литература

Основная литература

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х томах. М. Бинوم. 2004.
2. Т. К. Веселовская, И. В. Мачинская, Н. М. Пржиялговская и др. Вопросы и задачи по органической химии / под ред. Суворова Н.Н. М.: Альянс. 2012.
3. Белобородов В.П. Органическая химия. Книга 1. Основной курс. - М.: Дрофа, 2008.
4. Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Книга 2. Специальный курс. - М.: Дрофа, 2008.
5. Ким А.М. Органическая химия. - Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004.

Дополнительная литература

1. Березин Б.Д. Курс современной органической химии. М. ВШ. 2003
2. Марч Дж. Органическая химия. М. Мир. Т. 1-4. 1987.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М. Химия. 1991.
4. Терней А. Современная органическая химия. М. Мир. Т. 1,2. 1981.
5. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. и др. Практикум по органической химии. /Под ред. Н.С. Зефирова/. – М.: Бином. Лаборатория знаний. 2010. – 568 с. -
6. Органическая химия [Электронный ресурс] : метод. указания к лабораторным занятиям для спец. 020101 - Химия/Сост.: О.А. Залевская.— Сыктывкар: СыктГУ, 2009

Вступительное испытание в аспирантуру – реферат

Тему реферата абитуриент формулирует самостоятельно.

Основные критерии оценивания реферата

Изложенное понимание реферата как целостного авторского текста определяет критерии его оценки: новизна текста; обоснованность выбора источника; степень раскрытия сущности вопроса; соблюдения требований к оформлению.

Новизна текста:

- а) актуальность темы исследования;
- б) новизна и самостоятельность в постановке проблемы, формулирование нового аспекта известной проблемы в установлении новых связей (межпредметных, внутрипредметных, интеграционных);
- в) умение работать с исследованиями, критической литературой, систематизировать и структурировать материал;
- г) явленность авторской позиции, самостоятельность оценок и суждений;

д) стилевое единство текста, единство жанровых черт.

Степень раскрытия сущности вопроса:

- а) соответствие содержания теме и плану реферата;
- б) полнота и глубина знаний по теме;
- в) обоснованность способов и методов работы с материалом;
- г) умение обобщать, делать выводы, сопоставлять различные точки зрения по одному вопросу (проблеме).

Обоснованность выбора источников:

- а) оценка использованной литературы: привлечены ли наиболее известные работы по теме исследования.

Соблюдение требований к оформлению:

- а) насколько верно оформлены ссылки на используемую литературу, список литературы;
- б) оценка грамотности и культуры изложения (в том числе орфографической, пунктуационной, стилистической культуры), владение терминологией;
- в) соблюдение требований к объёму реферата.

Критерии оценивания:

«**Отлично - 5**» выставляется, если: выполнены все требования к написанию и реферата: в работе обозначена проблема и обоснована её актуальность, сделан краткий анализ различных точек зрения на рассматриваемую проблему, логично изложена собственная позиция, сформулированы выводы, раскрыта полностью тема реферата, выдержан объем, соблюдены требования к внешнему оформлению.

«**Хорошо - 4**» выставляется если: основные требования к реферату выполнены, но при этом допущены недочёты, в частности: имеются

неточности в изложении материала; отсутствует логическая последовательность в суждениях; не выдержан объём реферата; имеются упущения в оформлении.

«Удовлетворительно - 3» выставляется, если: основные требования к реферату выполнены, но при этом допущены недочёты, например: имеются неточности в изложении материала, отсутствует логическая последовательность в суждениях, объём реферата выдержан более чем на 50 %, имеются упущения в оформлении.

«Неудовлетворительно - 2» выставляется, если: тема не раскрыта, обнаруживается существенное непонимание проблемы, допущены грубейшие ошибки в оформлении работы.

Требования к реферату

Введение

Реферат - это логически законченная аналитическая работа над конкретной проблемой с выработкой собственных оценок и рекомендаций. Он позволяет более глубоко оценить способности поступающего в аспирантуру к самостоятельной работе над кандидатской диссертацией, его интеллект, творческие возможности и профессиональную подготовку.

1. Цель написания и этапы подготовки реферата

Реферат имеет своей целью предварительный выбор будущим аспирантом направления научного исследования, проявлению способности поступающего в аспирантуру самостоятельно делать профессиональный анализ, научно обоснованные выводы и рекомендации по актуальным проблемам.

В процессе подготовки реферата поступающий в аспирантуру должен продемонстрировать:

- хороший уровень профессиональной подготовки подготовки;

- знание современных теоретических концепций по данной проблеме;
- умение работать с наиболее распространёнными инструментами анализа, прогнозирования и планирования.

Рекомендуется следующий порядок подготовки реферата:

- 1) выбор темы, подбор литературы, разработка плана.
- 2) подготовка материалов по теоретическим аспектам темы.
- 3) оформление реферата и предоставление его в отдел аспирантуры.

2. Выбор темы реферата

При выборе тема реферата необходимо учитывать:

- специализацию кафедры, на которой Вы предполагаете проходить обучение, и актуальность заявленной темы на современном этапе в регионе, стране в целом;
- имеющийся у Вас опыт, научный задел;
- потребности образовательных и/или научно-исследовательских организаций в проведении исследований;

3. Структура и содержание реферата

Реферат должен иметь следующую структуру: титульный лист; содержание (оглавление); введение; основная часть; заключение; список использованной литературы; приложения.

Содержание

В содержании (оглавлении) в строгой последовательности даются все названия структурных элементов реферата с указанием номеров страниц, на которых они помещены.

Содержание оформляется на одном листе, нумерация страниц начинается с титульного листа. Главы нумеруются арабскими цифрами, параграфы - арабскими цифрами (например: глава вторая - Глава 2; второй

параграф главы второй - 2.2. и т. д.) через точку. Каждая глава начинается с новой страницы. Не нумеруются: введение, заключение, список литературы, приложения. Возможно использовать простой план без выделения глав.

Введение

В введении необходимо: показать актуальность темы предполагаемого исследования; сформулировать исследуемую проблему; определить цели и задачи будущего исследования; обосновать объект и предмет исследования; указать возможные методы исследования и его предполагаемые результаты. Объем введения не должен превышать 2-3 страниц текста.

Основная часть

Основная часть обычно состоит из двух глав, В первой главе уточняются основные теоретические понятия и инструменты, на основе которых будет построено ваше исследование. Объем первой главы - не более 10 стр. Во второй главе проводится анализ факторов и тенденций, обуславливающих возникновение рассматриваемой Вами проблемы и пути её решения на основе анализа теоретической литературы, нормативно–правовых документов, статистических данных современности и др. Объем второй главы - не более 15 страниц текста.

Каждая глава может быть разбита на параграфы.

Заключение

В заключении (не более 2-х стр.) даются основные выводы по реферату.

Список использованной литературы

Приложения

Назначение этого раздела - дать развёрнутое представление об использованных источниках и материалах. С помощью приложений

доказывается достоверность используемых данных, проводимых расчётов, аргументируются анализ и предложения.

Приложения располагаются в порядке появления ссылок на них. Каждое приложение начинается с нового листа и содержит в правом верхнем углу слово "Приложение". Если приложений несколько, то каждое приложение нумеруется.

Общий объем реферата - 20 - 25 стр.

4. Требования к оформлению реферата

Реферат печатается на компьютере на листах формата А4 (210x297) на одной стороне каждого листа, межстрочный интервал полуторный, шрифт размером 14 Times New Roman.

Текст на бумажном листе ограничивается полями размером 20 мм с каждой стороны. Все графики, рисунки, диаграммы, формулы выполнять на компьютере. При оформлении заголовков реферата необходимо учитывать требования:

- названия глав печатаются по центру прописными буквами, названия параграфов - строчными буквами (кроме первой прописной). Переносы слов в заголовках не допускаются, и точка в конце не ставится;

- расстояние между заголовком и текстом, а также между формулами и текстом должно составлять два интервала;

- названия глав должны начинаться с нового листа, названия параграфов - на том же листе, где заканчивается предыдущий параграф.

Номер ставится посередине либо справа верхнего, либо нижнего поля страницы. Титульный лист включается в общую нумерацию.

Рисунки, схемы, графики имеют сквозную нумерацию. Каждый рисунок должен иметь заголовок. Они обозначаются словом «Рисунок», после

которого ставится арабскими цифрами номер и заголовок, поясняющий их содержание. Например: Рисунок 2 - Название.

Таблицы также имеют сквозную нумерацию. Номер таблицы проставляется после слова «Таблица», помещённого над табличным полем, после через тире следует заголовок таблицы. Например, Таблица 1 – Название. Если таблица расположена на двух и более страницах, то слова таблица, её номер и заголовок указываются только на первой странице, на всех последующих страницах перед таблицей в правом верхнем углу помещают выражение «Продолжение таблицы...», указывая только её номер.

В тексте должны быть ссылки на все рисунки, таблицы.

Титульный лист реферата

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина»
(ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина»)

РЕФЕРАТ ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

ТЕМА РЕФЕРАТА

Направление подготовки:

Направление 04.06.01 «Химические науки»

Направленность 02.00.03 «Органическая химия»

Исполнитель:

ФИО

Оценка:

Дата, подпись