



Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Саратовский государственный медицинский университет  
имени В.И. Разумовского»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации  
(ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского Минздрава России)

---

**ПРИНЯТО**

Ученым советом ФГБОУ ВО  
Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского  
Минздрава России  
Протокол от 22.03.2022 г. № 3

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ  
им. В.И. Разумовского Минздрава  
России



А.В. Еремин  
2022 г.

**Программа вступительного  
испытания по специальной  
дисциплине**

**для поступающих на обучение по образовательной программе  
высшего образования – программе подготовки научных и  
научно-педагогических кадров в аспирантуре**

**Научная специальность: 1.4.3. Органическая химия**

## Перечень вопросов для подготовки

1. Основные принципы классической Бутлеровской теории и ее дополнение современными взглядами: электронные представления о природе связи (дублетно-октетная теория), типы связей – ионная, ковалентная, семиполярная, координационная.

2. Теория электронных смещений и эффектов: индуктивный и мезомерный эффекты, статические и динамические эффекты.

3. Понятие об атомных и молекулярных орбиталях, сигма-пи-приближении, методе Хюккеля и более строгих методах расчета. Правила взаимодействия орбиталей (соответствие симметрии, интеграл перекрывания, расщепление уровней). Орбитали метана, этана, бензола, циклопропана.

4. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Возмущения 1-го и 2-го порядков.

5. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутадиен, их МО). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью; электронные концепции.

6. Конформация. Вращение вокруг связей разных типов: барьеры, их типичные величины, симметрия барьера. Факторы, определяющие энергетическую выгодность различных конформеров (стерические, полярные, водородные связи). Влияние эффектов сопряжения на конформацию. Номенклатура конформеров.

7. Конформационное поведение этана, бутана, циклогексана и его моно- и дизамещенных.

8. Угловое напряжение в циклических системах; другие типы напряжения. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия.

9. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стереоэлектронный контроль в различных типах реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

10. Пространственное строение непредельных и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойной связи. Номенклатура геометрических изомеров.

11. Стереоизомерия алленов, диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.

12. Энантиомерия. Понятие о конфигурации. Элементы симметрии молекулы. Асимметрия и хиральность.

13. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в ЯМР-спектрах и в химических свойствах в хиральных и

ахиральных средах.

14. Номенклатура оптических антиподов. Асимметрические неуглеродные атомы (азот, кремний, сера, фосфор).

15. Способы получения оптически активных веществ: расщепление рацематов, хроматографические методы, асимметрический синтез.

16. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма.

17. Определение кислот и оснований в рамках теории электролитической диссоциации, по Бренстеду, по Льюису. Кислотно-основное равновесие.

18. Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.

19. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворе и в газовой фазе. Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных типов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования.

20. Карбанионы. Кислотность СН-связей. Органические соединения щелочных металлов. Стабилизация карбанионного центра, влияние на нее различных типов сопряжения с функциональными группами, стерических факторов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.

21. Стабилизация анионов соседними ониевыми группами: сульфониевые, фосфониевые и сульфоксониевые илиды, их получение и характерные реакции.

22. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации дигалогенкарбенов, метилена, кетоккарбенов. Синтетическое использование карбенов. Изоэлектронные аналоги карбенов – нитрены, их генерация и главные свойства.

23. Свободные радикалы. Методы их генерирования (термолиз, фотолиз, радиолиз). Электронное строение свободных радикалов. Стабильные свободные радикалы, их типы. Типичные реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация.

24. Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом заряда, их электронная структура, УФ-спектры; типичные примеры.

25. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ , смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры субстрата, полярности и природы растворителя. Анхимерное участие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.

26. Типовые механизмы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридного

атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона.

27. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре. Комплексы Мейзенгеймера. Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана). Нуклеофильное замещение в гетероциклах.

28. Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Типовые механизмы (путь через пи- и сигма-комплексы, присоединение-отщепление). Создание электрофильных частиц, непосредственно реагирующих с субстратом.

29. Ориентация: роль электронных и пространственных эффектов. Электрофильное замещение других групп (кроме водорода).

30. Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола и в гетероциклах, их механизм и кинетика. Первичные и вторичные кинетические изотопные эффекты.

31. Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова, его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей). Присоединение к сопряженным системам.

32. Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Цианэтилирование.

33. Основные типы реакций  $Ad_N$ : присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов.

34. Конденсации альдегидов и кетонов, их механизм. Конденсации производных кислот.

35. Двойственная реакционная способность анионов. Енолят-анионы. Правило Корнблюма; объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории граничных орбиталей и концепции ЖМКО, кинетический и термодинамический контроль.

36. Примеры таутомерии. Кето-енольное равновесие. Другие виды прототропной и иной таутомерии. Металлотропия.

37. ЯМР-спектроскопия,

38. Масс-спектрометрия, физические основы метода, принцип использования в органической химии и возможности метода.

39. ИК- и электронная спектроскопия. физические основы методов, принцип использования в органической химии и возможности методов.

40. Принципы классификации гетероциклических соединений. Формальная классификация и классификация, основанная на характере

химической природы гетероциклических соединений. Рациональная номенклатура и общие правила нумерации атомов гетероциклических систем.

41. Стабильность гетероциклических соединений и ее зависимость от числа звеньев в цикле. Трансаннулярный эффект в гетероциклических соединениях.

42. Окись этилена – промышленные способы получения, свойства и применение. Реакции окиси этилена с нуклеофильными агентами. Диоксан – получение и применение. Действие галоидангидридов кислот на диоксан.

43. Лактоны – легкость образования из оксикислот и ее зависимость от числа звеньев. Скорость гидролиза лактонов и ее связь с дипольными моментами оксикислот. Бутиролактон – получение, свойства, применение. Макроциклические лактоны как душистые вещества.

44. Лактамы.  $\beta$ -Лактам – образование и свойства. Бутиролактам (2-пирролидон) и N-винилпирролидон – получение, свойства, применение.  $\delta$ -Валеролактам ( $\alpha$ -пиперидон) – получение, свойства (гидролиз, восстановление, отличие от  $\gamma$ -пиперидона). Капролактам – получение, применение.

45. Синтезы пиррольного кольца. Реакции пиррола – отношение к щелочам, кислотам, реакции с магниорганическими и диазосоединениями, ароматичность, алкилирование, взаимодействие с п-диметиламинобензальдегидом (реакция Эрлиха) и др. Реакции с алкоголями, синтезы с пиррол-калием.

46. Пирролидин. Его синтезы из ациклических соединений и пиррола. Сравнение основности пиррола и его гомологов, пирролина, пирролидина и алициклических аминов. Пирролидинкарбоновые кислоты (пролин, гигриновая кислота, тропиновая кислота). Расщепление пирролидина по Гофману и Брауну.

47. Индол. Синтезы индола – из фенилгидразинов по Фишеру, из анилина и ацетилена по Чичибабину, из о-замещенных анилинов, из N-ацил-о-толуидинов (синтез Маделунга), из ацетонилацетона и пиррола, синтезы Бишлера и Неницеску и др. Свойства индола. Таутомерные формы. Сравнение химических свойств индола и пиррола.

48. Триптофан, грамин, гетероауксин. Кислородсодержащие производные индола (индоксил, оксиндол, изатин). Индиго – методы синтеза и применение.

49. Промышленные и лабораторные синтезы тиофенов: из 1,4-дикарбонильных соединений. Качественное и количественное определение тиофена. Общий обзор реакционной способности тиофена сравнительно с

бензолом

50. Гомологи тиофена, их синтеза замыканием кольца и из производных тиофена (действием олефинов и др.). Галоидотиофены, нитро- и аминотиофены. Галоидонитротиофены и их реакции (нуклеофильное замещение). Окситиофены и тиофеновые спирты, альдегиды, кетоны, моно- и поликарбоновые кислоты.

51. Источники фурановых соединений и их получение в промышленности и лаборатории. Химические свойства фуранов в реакциях электрофильного замещения, правила ориентации второго заместителя в  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных фуранах. Реакции циклоприсоединения. Реакции приводящие к раскрытию фуранового кольца. Превращение фурана в тиофен, пиррол, селенофен.

52. Фурфурол, источники его получения в промышленности, применение. Восстановление фуранов, фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. Превращение тетрагидро-фурфурилового спирта в соединения ряда пирана и пиридина.

53. Тетрагидрофуран, его получение и применение. Действие галогенангидридов кислот на тетрагидрофуран. 2-Фуранкарбоновая кислота.

54. Бензофуран (кумарон). Способы получения. Общий обзор химических свойств и применение.

55. Синтезы пиридина и его гомологов – из ацетилен и синильной кислоты, из ацетилен и аммиака, из  $\beta$ -кетозэфиров и альдегидаммиаков (синтез Ганча), из 1,5-дикарбонильных соединений (синтез Крэнке), из 1,3-дикарбонильных соединений (синтез Гуарески-Тропа), из пиронов, из производных пиррола, из диазинов и 1,2,4-триазина и др.

56. Реакции присоединения по атому азота, реакции размыкания пиридинового кольца и рециклизации, пиридиниевые соли как синтетические агенты. Аминирование (реакция Чичибабина) и гидроксילирование, действие металлоорганических соединений.

57. Нитропиридины. Галоидпиридины. Замещение галоида амино-, алкокси-, фенокси-, меркапто-группами. Пиридинсульфоокислоты. Реакции боковой цепи гомологов пиридина.

58. Оксипиридины, их получение и химические свойства, Витамин В<sub>6</sub> (пиридоксин, адермин). Аминопиридины. Вопросы таутомерии окси- и аминопиридинов.

59. N-окиси пиридинов, N-имиды и N-илиды пиридиния и их реакции.

60. Гидрированные пиридины. Дигидропиридины и тетрагидропиридин. Пиперидин. Синтезы пиперидинов и пиридина из ациклических соединений. Конформации пиридина и его гомологов.

61. Пиперидоны. Общие представления об алкалоидах ряда пиридина и пиперидина (кониин, лобелин, атропин, кокаин, скополамин). Никотин и анабазин – использование их для синтеза физиологически активных соединений.

62. Хинолин, его нахождение в природе. Получение хинолина и его гомологов в промышленности и лаборатории. Строение хинолина, его свойства (электрофильное и нуклеофильное замещение). Гомологи хинолина, их конденсация с альдегидами, с фталевым ангидридом. Окисление хинолина и его гомологов.

63. Оксихинолины (карбостирил, кинурин, оксин). Аминохинолины. Хинолинкарбоновые кислоты (хинальдиновая, цинхониновая, хининовая, акридиновая) и способы их получения. Цианиновые красители.

64. Гидрированные хинолины, их конфигурация и конформации. Алкалоиды хинолинового ряда: хинин и цинхонин.

65. Изохинолин, его нахождение в природе.. Синтезы изохинолина. Строение и свойства изохинолина. Изохинолиниевые соединения и их таутомерные превращения.

66. Гидрированные изохинолины, их конфигурация и конформации.. Важнейшие алкалоиды ряда изохинолина.

67. Общая характеристика 1,3-азолов (имидазола, оксазола, тиазола) и 1,2-азолов (пиразола, изоксазола, изотиазола). Основность атома азота в этих соединениях и влияние второго гетероатома на основность. Сравнение реакционной способности этих гетероциклов между собой и таковой пиррола, фурана или тиофена, направленность электрофильного замещения в 1,2- и 1,3-азолах.

68. Реакции имидазолов, пиразолов, изоксазолов и тиазолов с электрофильными и нуклеофильными агентами. Протонирование и депротонирование азолов. Реакция оксазола с диенофилами и ее практическое значение.

69. Пиразолы. Сопоставление свойств тиазола и пиридина. 2-Аминотиазол, его таутомерные формы и химические свойства.

70. Бензимидазол – общие сведения о получении, свойствах и применении.

71. Общие представления о пиразине, пиримидине и пиридазине. Изменение основности в ряду диазинов. Протонирование диазинов. Взаимодействие их с нуклеофильными и электрофильными агентами.

72. Синтез пиримидинового кольца. Химические свойства пиримидина и его замещенных. Роль пиримидинов в биологических процессах.

73. Барбитуровая кислота. Производные пиримидина как фрагменты нуклеотидов, пурины, птеридины – нахождение в природе, важнейшие физические и химические свойства.

74. Бензодиазины (циннолин, хиназолин, хиноксалин, фталазин) – получение и главные свойства.

### **Перечень литературы**

#### **Основная литература**

1. Органическая химия : учебник / И. И. Грандберг. - 6-е изд., стереотип. - М. : Дрофа, 2004. - 671[1] с. : ил. - (Высшее образование). - Предм. указ.: с. 654-665-2 экз.

2. Органическая химия: в 2 кн. : учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной. - 3-е изд., стереотип. - М. : Дрофа. - 2004. - (Высшее образование. Современный учебник). - ISBN 5-7107-8723-X

Кн. 1 : Основной курс. - 638[1] с. : ил. - Указ.: с. 606-633-1 экз.

3. Органическая химия: в 2 кн. : учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной. - М. : Дрофа. - 2008. - (Высшее образование. Современный учебник). - ISBN 978-5-358-04091-5

Кн. 2 : Специальный курс. - 591[1] с. : ил. - Указ.: с. 562-586-2 экз.

#### **Дополнительная литература.**

1. Химия гетероциклических соединений: 2-е переработанное издание/ Дж. Джоуль, К. Миллз.- М.: Мир, 2004.

2. Основы органической стереохимии: учебник/ Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл.- М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2007 г.

3. Определение строения органических соединений: учеб. пособие/ Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.- М.: Мир, 2006

4. Теоретические основы органической химии: учебник/ А.С. Днепровский, Т.И. Темникова.- М.: Химия, 1991.