



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»

### Программа кандидатского экзамена

СК-РП-15.1-04-22

Факультет подготовки специалистов высшей квалификации



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе

А.А. Куркин

«6» апреля 2022 г

Кафедра «Производственная безопасность, экология и химия»

### ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1.4.3  
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Область науки:	<u>1. Естественные науки</u>
Группа научных специальностей:	<u>1.4. Химические науки</u>
Наименование отрасли науки, по которой присуждаются ученые степени:	<u>химические науки</u>
Научная специальность	<u>1.4.3. Органическая химия</u>

Нижний Новгород 2022

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Программа предназначена для методического сопровождения процесса подготовки аспирантов (соискателей) к сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.3 «Органическая химия».

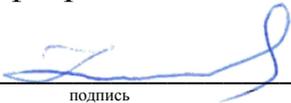
Программа составлена в соответствии с требованиями следующих нормативных документов:

1. Федеральные государственные требования к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре - приказ Минобрнауки России от 20.10.2021 г. № 951.
2. Паспорт научной специальности 1.4.3 «Органическая химия», разработанный экспертами ВАК Минобрнауки России в рамках Номенклатуры научных специальностей, утвержденной приказом Минобрнауки России от 24.02.2021 г. № 118.
3. Учебный план НГТУ по программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.3. «Органическая химия».

РЕКОМЕНДОВАНА кафедрой «Производственная безопасность, экология и химия» (ПБЭиХ)

протокол № 3 от " 5 " апреля 2022г.

Заведующий кафедрой «ПБЭиХ»

д.х.н, проф.  Наумов В.И.  
подпись расшифровка подписи

СОГЛАСОВАНО:

И.о. декана факультета подготовки специалистов высшей квалификации

 Трубочкина Е.Л. «6» апреля 2022 г.  
личная подпись расшифровка подписи дата

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие положения .....	4
2	Программа кандидатского экзамена по специальности 1.4.3 «Органическая химия» .....	4
3	Дополнительная программа .....	12
	Приложение. Пример оформления дополнительной программы .....	13

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
	СК-РП-15.1-04-22
Факультет подготовки специалистов высшей квалификации	

## 1 Общие положения

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине состоит из двух частей:

- 1) основная программа по специальности, разработанной в соответствии с паспортом научной специальности 1.4.3 «Органическая химия»;
- 2) дополнительной программы, разрабатываемой аспирантом (соискателем).

Экзаменационные билеты должны включать 2-3 вопроса из основной программы и 1-2 вопроса из дополнительной программы.

## 2 Программа кандидатского экзамена по специальности 1.4.1 «Органическая химия»

Программа составлена в соответствии с паспортом специальности 1.4.3 «Органическая химия», с опорой на дисциплины, связанные с теоретическими проблемами строения и реакционной способности органических соединений, методами синтеза основных классов органических веществ, аналитическими методами контроля и идентификации химических соединений.

### 2.1 Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

#### 2.1.1 Химическая связь и строение органических соединений

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов. Электронные эффекты. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантовохимические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Метод функционала плотности (DFT). Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

Сtereoхимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования <i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

соединений. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

### **2.1.2 Общие принципы реакционной способности.**

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри. Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии. Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полиидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

### **2.1.3 Основные типы органических реакций и их механизмы.**



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Нижегородский государственный технический университет им. П.Е.Алексеева»

## Программа кандидатского экзамена

СК-ПП-15.1-04-22

Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ , смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенхеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения  $S_{E1}$ ,  $S_{E2}$ ,  $S_{Ei}$ . Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования  $E1$  и  $E2$ . Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при  $E2$ -элиминировании. Термическое син-элиминирование. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям  $C=C$ . Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха). Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблюма. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты. Нитрозосоединения и оксимы. Основы

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

#### **2.1.4 Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений.**

Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хроматомасс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гель-проникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография.

### **2.2 Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений**

#### **2.2.1 Алканы**

Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериеводородный обмен и галогенирование). Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского ( $\alpha$ -галогенциклоалканы).

#### **2.2.2 Алкены**

Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов из 1,2-диолов (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции.



## Программа кандидатского экзамена

СК-ПП-15.1-04-22

Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига-Хорнера-Эммонса). Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие  $Ad_E$ -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидроксид- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксицировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру ( $KMnO_4$ ) и Криге ( $OsO_4$ ). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: цис-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Хараши, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация  $\beta$ -галогеналканов при действии трибутилловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

### 2.2.3 Алкины

Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магниейорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе). Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

### 2.2.4 Алкадиены

Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. о-Хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
	СК-ПП-15.1-04-22
Факультет подготовки специалистов высшей квалификации	

реакция Дильса-Альдера. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

### 2.2.5 Спирты и простые эфиры

Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна). Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолюв (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

### 2.2.6 Альдегиды и кетоны

Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдолюно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдолюная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометиление альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.  $\alpha,\beta$  - Непредельные альдегиды и кетоны.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования <i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов.

### 2.2.7 Карбоновые кислоты и их производные

Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Методы синтеза  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот.

### 2.2.8 Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
	<i>«Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»</i>
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-ПП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру.

### 2.2.9 Нитросоединения и амины

Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри). Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт). Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолит (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование 5-членных азотистых гетероциклов).

### 2.2.10 Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-ациламинотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетерореакция Дильса-Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру\_Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях в амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4- Метилпиридины и -хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

## 2.6 Список литературы

1. К. Ингольд. Теоретические основы органической химии. М., “Мир”, 1973.
2. Дж. Марч. Органическая химия, т. 1-4. М.: “Мир”, 1987.
3. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия, ч. 1-4. М., Изд. МГУ, 1999.
4. Ф. Кери, Р. Сандберг. Углубленный курс органической химии. кн. 1, 2. М., “Химия”, 1981.
5. П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М., “Химия”, 2000.
6. Т.Л.Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М., “Мир”, 1996.
7. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на Дону., Изд. “Феникс”, 1997.
8. В.М. Потапов. Стереохимия. М., “Химия”, 1988.
9. Л. Титце, Т. Айхер. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М., “Мир”, 1999.
10. Г. Беккер, В. Бергер и др. Органикум. Практикум по органической химии. т. 1,2. М., “Мир”, 1992.
11. Щербина А. Э. Органическая химия. Основной курс: Учебник [Электронный ресурс]. / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2013. - 808 с. - (Высшее образование: Бакалавриат). Режим доступа: <http://znanium.com/bookread.php/book=415732>.
12. Шабаров Ю. С. Органическая химия. [Электронный ресурс]. - 5-е изд., стер. - Санкт- Петербург: Лань, 2011. - 848 с.

## 3 Дополнительная программа

Дополнительная программа, самостоятельно составляемая аспирантом (соискателем), включает в себя титульный лист, не менее 15 вопросов по теме диссертации и не менее 15 источников литературы. Дополнительная программа должна быть подписана научным руководителем и согласована с деканом факультета подготовки специалистов высшей квалификации. Пример оформления дополнительной программы приведен в Приложении.

<b>Версия: 1.0</b>	Без подписи документ действителен 3 суток после распечатки. Дата и время распечатки:	КЭ: _____	УЭ № _____	Стр. 12 из 16
--------------------	--	-----------	------------	---------------

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Пример оформления дополнительной программы

Минобрнауки России  
 федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА**

УТВЕРЖДАЮ

Декан ФСВК

\_\_\_\_\_ Р.Ш. Бедретдинов

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_

**Дополнительная программа**  
**к кандидатскому экзамену**  
 по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Нижний Новгород 2022

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
	СК-РП-15.1-04-22
Факультет подготовки специалистов высшей квалификации	

### Дополнительная программа экзамена по специальности

1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты.
2. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.
3. Основные пути построения углеродного скелета.
4. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.
5. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе.
6. Металлокомплексный катализ.
7. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хроматомасс-спектрометрия.
8. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гель-проникающая хроматография, электрофорез.
9. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.
10. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов.
11. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.
12. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантовохимических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.
13. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.
14. Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции.
15. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

### Список литературы

1. Основы органической стереохимии / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл; пер. с англ. З.А. Бредихиной; под ред. А.А. Бредихина. - Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. - 703 с.
2. Тоуб М. Механизмы органических реакций /М. Тоуб, Дж. Берджесс; пер. с англ. - Эл. изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 678 с.: ил. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=8697](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=8697)
3. Травень, В.Ф. Органическая химия. [Текст]: в 2 т./ В.Ф.Травень – М.: Издательско-книготорговый центр Академкнига, 2008. – 2 т. - ISBN 978-5-94628-318-2, 978-5-94628-320-5
4. Шабаров, Ю.С. Органическая химия. [Текст] / Ю.С.Шабаров – М.: Химия, 2001. – 848 с. -ISBN 5-7245-1180-0
5. Нейланд, О.Я. Органическая химия [Текст]: Учеб. для хим. спец. вузов. / О.Я.Нейланд –М.: Высшая школа, 1990. - 751 с.
6. Робертс, Дж. Основы органической химии. Кн. 1,2. [Текст] / Дж.Робертс, М.Касерио –М.: Мир, 1978. - 2 т.
7. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза [Текст]: уч. пособие для вузов / В.А.Смит, А.Д.Дильман - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с. - ISBN: 978-5-94774-941-0.
8. Бергер, В. Органикум [Текст]: в 2 т. / В.Бергер, Х.Беккер, Р.Беккерт, К.Гевальд, Ф.Генц – М.: Мир, 2008. - 2 т. - 5-03-003805-1, 5-03-003807-8.
9. Курц, А.Л. Задачи по органической химии с решениями [Текст] /А.Л.Курц -М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. - 264с. - ISBN 5-94774-399-х.
10. Ласло, П. Логика органического синтеза. в 2 т. / П. Ласло – М.: Мир, 1998. – 2т. - ISBN 5-03-002864-1.
11. Белобородов В.Л. Органическая химия. Книга 1. Основной курс/ В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина, – М.: Дрофа, 2004. – 640с.
12. Березин, Д.Б. Курс современной органической химии [Текст] / Д.Б.Березин, Б.Д.Березин – М.: Высш. Шк., 2001. - 768с.
13. Потапов, В.М. Стереохимия [Текст] / В.М. Потапов – М.: Химия, 1988. – 464 с.
14. Маджидов Т.И. Введение в хемоинформатику. Компьютерное представление химических структур [Текст] / Маджидов Т.И., Баскин И.И., Антипин И.С., Варнек А.А. – Казанский университет. Казань, 2013.- 174с.

	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева»
	<b>Программа кандидатского экзамена</b>
<b>СК-РП-15.1-04-22</b>	Факультет подготовки специалистов высшей квалификации

15. Хельтье Х.Д Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье, В. Зиппль, Д. Роньян, Г. Фолькерс ; пер. с англ. — 5-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2020. — 322 с.

*интернет - ресурсы:*

<http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/iom/>

<http://crab.rutgers.edu/~alroche/MechanismInOrgChem.html>

<http://www.chemhelper.com/mechanisms.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechmenu.html>

<http://chemistry-chemists.com/chemister/Uchebnik/uchebnik.htm>

Научный руководитель

д.х.н., профессор

Бодриков И.В.