

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
(ИОС УрО РАН)

**ПРОГРАММА
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА**

для обучения
по ООП подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре института
дисциплина «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Направление подготовки:

04.06.01 «Химические науки»

Направленность

Органическая химия

Квалификация:

«Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Форма обучения:

Очная

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
(ИОС УрО РАН)

**ПРОГРАММА
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА**

при обучении
по ООП подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре института

дисциплина «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Направление подготовки:

04.06.01 «Химические науки»

Направленность:

Органическая химия

Квалификация:

«Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Форма обучения:

Очная

Раздел ООП:

Блок 1. Дисциплины (модули). Вариативная часть

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине «Органическая химия» составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, утвержденному приказом Минобрнауки России от 30.07.2014 г. № 869, с учетом приказа Минобрнауки России от 30.04.2015 № 464 «О внесении изменений в федеральные государственные образовательные стандарты высшего образования (уровень кадров высшей квалификации)» и соответствует паспорту научной специальности 02.00.03 Органическая химия (направленность Органическая химия), базируется на программе – минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.03 Органическая химия с учетом особенностей тематики сложившейся научно-педагогической школы института.

РАЗДЕЛ 1. ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по направленности (специальности) «Органическая химия»
образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре ИОС УрО РАН по направлению 04.06.01 Химические науки

Введение

Программа:

- базируется на основополагающих разделах органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза;
- разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии (по органической химии) при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и Санкт-Петербургского государственного университета;
- утверждена приказом Минобрнауки России от 08.10.2007 г. № 274.

I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри—Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере σ - π -приближения).

Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

1.2. Стереохимия. 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 соединений.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертина—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

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. Неуглеродные атомы как центры хиральности.

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. Общие принципы реакционной способности

2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

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.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинстейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе.

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.

2.4. Основные типы интермедиатов.

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.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. 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. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна—Скотта и Эдвардса.

3.2. 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.

3.3. 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.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании. Термическое син-элиминирование.

3.5. 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.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. 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).

3.7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова. Перегруппировка Вагнера—Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера—Виллигера.

3.8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. Молекулярные реакции (*цис-транс*-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.

3.10. 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.

3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

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

4. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

4.1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

4.4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

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

4.6. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

4.7. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. «Зеленая химия». Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических 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.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтероводородный обмен и галогенирование).

1.3. 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 (α -галогенциклоалканоны).

2. Алкены

2.1. 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. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль—Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига—Хорнера—Эммонса). Область применения реакции.

2.2. 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 борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксировании 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 Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация β -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.

3. Алкины

3.1. 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, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

4. Алкадиены

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

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

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. 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).

5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

6.1. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

6.2. 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 металлорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная 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). Аминометилование 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.

6.3. α , β -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α , β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α , β -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование β -хлоркетонов и производных оснований Манниха. α -силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

7. Карбоновые кислоты и их производные

7.1. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбокислирование по Хунсдиккеру.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. 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). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза α , β -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация α , β -непредельных карбоновых кислот.

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.

8.1. 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.

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

8.3. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

8.4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

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

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

9.2. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкалазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

9.3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. 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. Индолл. 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.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция 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 замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Основная литература

Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.

Марч Дж. Органическая химия, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.

Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.

Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.

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

Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.

Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.

Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.

Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.

РАЗДЕЛ 2. ПРОГРАММА, ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ К ПРОГРАММЕ - МИНИМУМ

кандидатского экзамена по дисциплине «**Органическая химия**»
образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров
в аспирантуре ИОС УрО РАН по направлению 04.06.01 Химические науки
(*направленность (специальность) - Органическая химия*)

Программа разработана:

Зам. директора по научной работе ИОС УрО РАН, д.х.н., проф.
Зав. лабораторией ИОС УрО РАН, д.х.н., проф.

В.И. Салоутиным
В.П. Красновым

Введение

Настоящая программа охватывает разделы – химии координационных соединений, химии гетероциклических соединений, химии фтора и фторсодержащих соединений, химии элементоорганических соединений, асимметрического синтеза и катализа, и отражает специфику научных исследований, проводимых по данным направлениям в институте.

1. Химия координационных соединений

Описание химической связи в координационной теории, классическая теория химического строения и теория Вернера, критерий существования молекулы, валентность, квантово-механические модели (Шрёдингерова традиция, подход с точки зрения электронной плотности), неэмпирические методы, карты распределения электронной плотности.

Закономерности изменения последовательных констант устойчивости (статистическая и “химическая” компоненты, влияние природы лиганда, спинового состояния, гибридизации). Характеристика способности элементов к комплексообразованию в зависимости от их положения в Периодической системе Д.И. Менделеева (обзор по группам элементов, d-металлы). Различия между координационными и металлоорганическими соединениями. Основные типы лигандов, наиболее часто используемые при синтезе координационных соединений. Основные факторы, влияющие на способность элементов к комплексообразованию: электронная конфигурация и гибридизация, состояние окисления, атомный и ионный радиус, природа лиганда. Особенности комплексообразования РЗЭ, роль “лантанидного сжатия”. Комплексы на базе β-дикетонатов.

Координационные соединения металлов в медицине и биологии. Биометаллы, их краткая характеристика. Содержание металлов в организме в норме и при патологии. Вопросы токсичности неорганических соединений. Диагностика заболеваний. Пути лечения препаратами на основе координационных соединений металлов. Комплексные соединения платины как противоопухолевые препараты. Проблемы разработки лекарственных форм на их основе. Биологическая роль РЗЭ – аналогов кальция и магния. Лекарственные препараты на основе комплексов РЗЭ, возможные механизмы их действия.

Применение летучих координационных соединений в технологии получения материалов из газовой фазы (MOCVD). Основные разновидности материалов, получаемых по технологии CVD.

2. Химия гетероциклических соединений

2.1. Гетероароматичность

Типы гетероатомов и гетероароматических структур. Гибридизация и стереохимия гетероатомов. Классификация гетероароматических структур по Альберту: достоинства и недостатки. Концепция р– избыточности и р– дефицитности. р– Избыточные, р– дефицитные и р– амфотерные гетероциклы, их классификация. Системы с конденсированными р– избыточными и р– дефицитными ядрами.

Гетероциклы и гетероатомы как заместители и проводники электронных эффектов. Электронодонорные и электронакцепторные свойства гетероатомных систем. Реакционная способность гетероатомов: пиридиновый и пиррольный атомы азота, другие гетероатомы. Гетероароматическое электрофильное и нуклеофильное замещение: типы механизмов, в том числе классические и нетрадиционные. Влияние заместителей, конденсированных ядер. Общие закономерности реакций основных типов гетероароматических систем.

2.2. Синтез гетероциклических систем

Реакции замыкания цикла: замещение при насыщенном атоме углерода, внутримолекулярное присоединение к карбонильной группе, внутримолекулярное присоединение к другим двойным связям, замыкание цикла с участием тройной связи, радикальные реакции, реакции с участием карбенов, нитренов и их изоэлектронных аналогов, электроциклические реакции. Реакции циклоприсоединения, хелатропные реакции.

2.3. Супрамолекулярная химия

Молекулярное распознавание. Основные понятия супрамолекулярной химии. Молекулярные рецепторы – принципы дизайна. Основные принципы распознавания катионов, анионов и нейтральных молекул. Супрамолекулярная реакционная способность и катализ. Процессы переноса и создание носителей. Транспорт при посредничестве носителей.

Супрамолекулярные ансамбли. Гетерогенное молекулярное распознавание, молекулярное распознавание на поверхностях. Молекулярный и супрамолекулярный морфогенез. Молекулярные и супрамолекулярные устройства. Самосборка, самоорганизация. Самораспознавание. Супрамолекулярная хиральность и самосборка. Супрамолекулярные материалы. Нанохимия. Супрамолекулярный синтез, супрамолекулярное содействие синтезу.

3. Химии фтора и фторсодержащих соединений

Специфические особенности фтора и фторсодержащих соединений. Электронные эффекты атома фтора в насыщенных, ненасыщенных и ароматических системах. Реакционная способность атома фтора в насыщенных, ненасыщенных и ароматических системах. Основные пути синтеза и свойства базовых фторорганических соединений (алканов, алкенов, алкинов, кислот, кетонов, фтораренов и т.д.). Реакции

фторкарбонильных соединений. Фторсодержащие функциональные группы. Основные направления использования соединений фтора в органическом синтезе и практике, основанные на уникальности его свойств. Биологическая активность фторсодержащих соединений и механизм их действия. Особенности спектров ЯМР ^{19}F .

4. Асимметрический синтез

4.1. Стереохимия

Методы разделения энантиомеров. Работы Л. Пастера. Типы хиральности. Разделение через диастереомерные производные, хроматография на хиральных стационарных фазах, кинетическое разделение. Стереоспецифичность энзиматических реакций.

Стереохимические факторы в механизмах и кинетике реакций. Стереохимия биомолекулярного замещения у тетраэдрического углерода. Стереохимия нуклеофильного отщепления. Реакции присоединения. Стереохимия реакций замещения у ненасыщенных центров. Асимметрический синтез и асимметрический катализ.

4.2. Химия аминокислот и пептидов

Способы получения, физические и химические свойства аминокислот. Стереохимия природных аминокислот. Анализ аминокислот.

Способы временной защиты функциональных групп в аминокислотах и их блокирования. Защита аминогруппы (ацильная, тозилная, нитрофенилсульфенильная) Защитные группы уретанового и алкильного типа. Способы защиты карбоксильной группы и функциональных групп в боковой цепи. Тактика минимальной защиты в пептидном синтезе.

Методы образования пептидной связи. Методы смешанных ангидридов, активированных эфиров. Активация карбоксильной группы с помощью соединений, содержащих кратные связи (карбодимиды, цианилиды, кетенимины, гетероциклические амиды и т.п.). Способы активации аминогруппы (изоцианатный, фосфазо-метод, эфирами фосфорной кислоты и пр.). Рацемизация, способы ее предотвращения. Стратегия и тактика пептидного синтеза.

Синтез пептидов на полимерной основе. Выбор полимерных носителей и схема проведения синтеза. Ступенчатый синтез и фрагментарная конденсация пептидов на полимерном носителе. Методы качественного и количественного контроля. Аминокислотный анализ.

Методы разделения аминокислот и пептидов. Гельфильтрация. Гельхроматография. Тонкослойная и жидкостная хроматография. Обессоливание.

5. Химия элементоорганических соединений

Классификация элементоорганических соединений (металлоорганические соединения - соединения со связью металл-углерод, соединения с анион-радикалами, π -комплексы, алкоксиды, хелаты β -дикарбонильных соединений, соли). Строение. Номенклатура. Физические свойства. Методы получения.

Цинкорганические соединения. Строение. Методы получения и реакции. Реакция С.Н. Реформатского.

Бороводороды и их производные в органическом синтезе. Карбораны.

Гидриды и алкоксиды алюминия в органическом синтезе.

Кремнийорганические соединения (соединения со связями: кремний-галоген, кремний-водород, кремний-кислород, кремний-азот, кремний-углерод, кремний-кремний и кремний-металл). Методы получения, реакции, свойства. Полимеры на основе кремнийорганических соединений.

Фосфорорганические соединения разной валентности, степени окисления и координационного числа. Применение органических соединений фосфора в промышленности, неорганических – в органическом синтезе.

Органические соединения серы. Тиокарбонильные соединения.

Общие проблемы химии элементоорганических соединений. Специфика синтезов и использования. Взаимосвязь реакционной способности с положением элемента в Периодической системе. Возможности регулирования реакционной способности путем изменения валентности и степени замещения металлов и неметаллов. Прогресс методов химии элементоорганических соединений.

6. Катализ

Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов.

Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами. Асимметрический каталитический синтез.

Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел. Методы определения

элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы. Термогравиметрия. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-ВМУ-спектроскопия твердого тела, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS, фотоэлектронная и оже-спектроскопия, ГР-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Дифракция медленных электронов.

Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.

Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.

Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы.

Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь—гель-метод, механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента. Молекулярный дизайн в катализе.

Синтез Фишера-Тропша. Гидрирование и дегидрирование органических соединений.

Природоохранные каталитические технологии.

Литература

Раздел 1.

1. Гринберг А.А. Введение в координационную химию. М.-Л.: Химия, 1966.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985, гл. 13-15.
3. Координационная химия редкоземельных элементов/ Под ред. В.И. Спицына М. МГУ, 1979.
4. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.
5. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений, М.: Наука, 1981.
6. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А, Саламатин Б.А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.

Раздел 2.

1. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985.
2. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987.

Раздел 3.

1. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М.: Госхимиздат, 1961.
2. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.

Раздел 4.

1. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Химия, 1983.
2. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1987.
3. Гринштейн Дж., Винниц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965
4. Шредер Э., Лгобке К. Пептиды, т. 1 и 2. М.: Мир, 1967

Раздел 5.

1. Общая органическая химия, в 12 т. М.: Химия, 1983, 1984. Т. 1, 4-7.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии, в 2 т. М.: Химия, 1981. Т. 2.
3. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: Издательский центр, 1963.
4. Шевердина Н.И., Кочешков К.И. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий. М.: Наука, 1964.
5. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, в 2 т. М.: Наука, 1964.
6. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Бороорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977.
7. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974.
8. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
9. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971.
10. Оаз Сигеру. Химия органических соединений серы. М.: Мир, 1975.

Раздел 6.

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
2. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Химия, 1979.
3. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
4. Экспериментальные методы исследования катализа/ Под ред. Р. Андерсона. М.: Мир, 1972.
5. Методы анализа поверхностей/ Под ред. А. Зандерна. М.: Мир, 1979.
6. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.

7. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.
8. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984.
9. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.

ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ НА КАНДИДАТСКОМ ЭКЗАМЕНЕ

С целью оценки уровня освоения программы дисциплины на кандидатском экзамене используется пятибалльная система.

Оценка	Критерии
Отлично	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ответы на поставленные вопросы излагаются логично, последовательно и не требуют дополнительных пояснений. 2. Демонстрируются глубокие знания по дисциплине. 3. Делаются обоснованные выводы. 4. Ответ самостоятельный, используются знания, приобретенные ранее. 5. Даны исчерпывающие определения основных понятий.
Хорошо	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ответы на поставленные вопросы даются уверенно и последовательно. 2. Демонстрируется умение анализировать материал, но не все выводы носят аргументированный и доказательный характер. 3. Материал излагается в основном правильно, но требуются дополнительные уточнения. 4. Допускаются небольшие неточности при выводах и определении понятий.
Удовлетворительно	<ol style="list-style-type: none"> 1. Допускаются нарушения в последовательности изложения материала при ответе. 2. Демонстрируется поверхностное знание дисциплины. 3. Имеются затруднения с выводами. 4. Определения понятий даются не четко, с большими неточностями.
Неудовлетворительно	<ol style="list-style-type: none"> 1. Материал излагается непоследовательно, сбивчиво, не представляет определенной системы знаний по дисциплине. 2. Ответ не отражает содержание вопроса. 3. Не даются ответы на уточняющие вопросы комиссии. 4. Допускаются грубые ошибки в определении понятий.

