

Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
Чл.-корр. РАН И.Л. Федюшкин
«24» марта 2017 год



ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру по специальности
02.00.03 «Органическая химия»

Нижний Новгород

2017

Электронные представления в органической химии

1. Химическая связь: ионная, ковалентная, донорно-акцепторная (семиполярная). Атомные и молекулярные орбитали. σ - и π -связи.

Валентные состояния атома углерода и других элементов II периода. Гибридизация. Пространственная направленность химических связей атома углерода, азота, кислорода. Характеристика ковалентной связи: длина связи, энергия связи, валентный угол.

2. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: полярность и эффективный заряд на атоме. Дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом. Индукционный и мезомерный эффекты. Поляризуемость связи.

Распределение электронной плотности в органических молекулах, электронные взаимодействия в сопряженных системах: π, π -сопряжение, π -р-сопряжение, π - σ -сопряжение (сверхсопряжение, гиперконъюгация). Особенности сопряженных молекул.

Основные понятия о реакционной способности органических соединений.

3. Классификация органических реакций. Гомолитический разрыв ковалентной связи. Строение, стабильность, общие пути генерирования и реакционная способность свободных радикалов.

4. Гетеролитический разрыв связи. Карбокатионы, карбоанионы, их строение, стабильность, пути образования и реакционная способность. Карбены: строение, реакции.

5. Концепция кислотности и основности по Бренстеду и Льюису. Нуклеофильные и электрофильные реагенты. Нуклеофильность и основность.

Алканы (парафины, предельные углеводороды).

6. Гомологический ряд, номенклатура, структурная изомерия. Вращательная изомерия, конформации. Лабораторные и промышленные методы синтеза алканов. Современные способы переработки нефти.

7. Физические свойства алканов и их зависимость от длины и разветвленности углеродной цепи. Химические свойства алканов. Гомолитический разрыв связей. Общие представления о механизме цепных свободно-радикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление, термолиз. Дегидрирование, изомеризация, ароматизация алканов.

Алкены (олефины, непредельные углеводороды).

8. Природа двойной связи. Структурная и геометрическая изомерия. *Z, E*-номенклатура геометрических изомеров.

9. Способы введения двойной связи в органические молекулы: пиролиз и дегидрирование алканов, дегидратация спиртов и дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (правило Зайцева). Физические свойства алкенов.

10. Общая химическая характеристика алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, кислот, воды. Правило Марковникова. Обращение ориентации присоединения бромистого водорода по Харацу как результат изменения механизма реакции. Гидрирование алкенов, оксосинтез.

11. Окисление алкенов: реакция Вагнера, деструктивное окисление, эпоксицирование по Прилежаеву и каталитическое эпоксицирование, озонлиз.

12. Полимеризация алкенов: катионная, свободно-радикальная. Реакции алкенов по аллильному положению: окисление, галогенирование.

Алкадиены.

13. Классификация, номенклатура, изомерия. Кумулены. Электронное и пространственное строение, синтез и химические свойства.

14. 1,3-диены или сопряженные диены. Методы синтеза бутадиена, изопрена. Электронное строение: π, π -сопряжение. Химические свойства сопряженных систем: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов. Диеновый синтез Дильса-Альдера, полимеризация 1,3-диенов. Каучук, гуттаперча.

Алкины.

15. Номенклатура и изомерия. Способы получения из карбидов металлов, из алкенов, алкилированием алкинов. Описание строения тройной связи на основе понятия s, p -гибридизации, физические свойства.

16. Химические свойства алкинов: гидрирование, реакции электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение воды (реакция Кучерова), спиртов, карбоновых кислот. Оксосинтез. Реакции окисления тройной связи. Ди-, три-, тетрамеризация и полимеризация алкинов.

Циклоалканы.

17. Классификация и номенклатура, структурная изомерия. Относительная устойчивость циклов. Малые циклы, банановые связи. Синтез циклов, их стереохимия и химические свойства. Особые свойства малых циклов. Конформации циклогексана. Экваториальные и аксиальные связи.

Ароматические углеводороды (арены).

18. Бензол и его гомологи, номенклатура, изомерия. Методы синтеза аренов. Проблема ароматичности. Правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопентаденилий-анион, катион тропилия.

19. Химические свойства бензола. Реакции присоединения (гидрирование, хлорирование, озонлиз). Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре: нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование: механизм, σ -, π -комплексы. Типы электрофильных частиц и способы их образования.

20. Индуктивное и мезомерное влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов реакций электрофильного замещения. Ориентанты I и II рода. Согласованная и несогласованная ориентация. Окисление бензола и его гомологов, радикальные реакции гомологов бензола.

Полициклические арены.

21. Нафталин: синтез, электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина.

22. Полициклические арены с изолированными кольцами. Дифенил, строение, стереоизомерия производных дифенила. Реакции электрофильного замещения. Трифенилметан. Синтез, кислотные свойства. Трифенилметильный катион и анион. Влияние заместителей в бензольном кольце на их устойчивость. Трифенилметильный радикал.

Галогенпроизводные углеводородов.

23. Моногалогеналканы: изомерия, номенклатура. Способы введения атома галогена в органическую молекулу: галогенирование алканов, присоединение галогеноводородов к алкенам, замещение гидрокси-группы. Полярность связи C–Hal и ее зависимость от природы атома галогена.

24. Химические свойства моногалогеналканов. Взаимодействие с металлами. Реакции нуклеофильного замещения галогена и элиминирования галогеноводорода. Механизмы S_N1 , S_N2 , E1, E2. Зависимость соотношения продуктов реакции от природы и концентрации нуклеофила и основания, строения алкилгалогенида, природы растворителя.

Одноатомные насыщенные спирты.

25. Номенклатура, классификация, изомерия. Методы синтеза спиртов: гидролиз алкенов, восстановление карбонильной группы, гидрирование оксида углерода, синтеза с использованием металлоорганических соединений.

26. Электронная природа и полярность связей С–О и О–Н. Водородная связь и ее проявление в физических свойствах спиртов. Химические свойства: кислотно-основные свойства спиртов, замещение гидроксигруппы на галоген (S_N1 , S_N2), образование простых и сложных эфиров (механизм). Дегидратация спиртов.

Многоатомные спирты.

27. Гликоли, пинаконы. Способы получения. Химические свойства гликолей: кислотные свойства, замещение гидроксильной группы на галоген, образование эфиров, дегидратация, окисление. Этиленгликоль, глицерин. Образование комплексов с солями металлов, применение.

Фенолы.

28. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, кумольный способ получения фенола. Физические свойства и строение молекулы фенола.

29. Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенола по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Реакции электрофильного замещения. Конденсация фенола с формальдегидом.

Простые эфиры.

30. Номенклатура, изомерия. Диалкиловые эфиры. Методы получения: дегидратация спиртов, метод Вильямсона, присоединение спиртов к алкенам. Физические и химические свойства: взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление, образование гидропероксидов. Циклические эфиры: диоксан, тетрагидрофуран.

α -окиси.

31. Синтез, изомеризация, взаимодействие с галогенводородами, водой, спиртами, аммиаком, магнийорганическими соединениями.

Оксосоединения (альдегиды и кетоны).

32. Классификация, изомерия, номенклатура. Альдегиды и кетоны предельного ряда. Способы получения: окисление алканов, алкенов, спиртов, озонлиз алкенов. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных алканов, сухая перегонка солей карбоновых кислот. Специфические методы синтеза кетонов (гидратация алкинов, пинаколиновая перегруппировка пинаконов, реакции нитрилов карбоновых кислот с магнийорганическими соединениями) и альдегидов (оксосинтез).

33. Электронное строение оксо-группы и его связь с реакционной способностью. Химические свойства. Кислотность и енолизация, основность карбонильных соединений. Реакции нуклеофильного присоединения. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов.

34. Присоединение воды, спиртов, пероксида водорода, галоген-нуклеофилов. Образование циангидринов, бисульфитных производных. Присоединение по карбонильной группе металлоорганических соединений. Реакции присоединения-отщепления. Образование иминов, оксимов, гидразонов, замещенных гидразонов.

35. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование, альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов. Реакции, отличающие альдегиды от кетонов.

α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны.

36. Общие методы синтеза: кетоновая конденсация карбонильных соединений, окисление алкенов и спиртов по аллильному положению. Строение и химические свойства: нуклеофильное присоединение HCN, реакции электрофильного присоединения галогенов, галогеноводородов, воды. Явление винилогии.

37. Кетены. Методы синтеза. Реакции присоединения. Димеризация.

Дикарбонильные соединения.

38. Классификация, номенклатура. α -диоксосоединения. Синтез, свойства: образование оксимов и комплексы на их основе (реактив Чугаева). Внутримолекулярная реакция Канниццаро, окислительное расщепление.

39. β -дикарбонильные соединения. Синтез Клайзена. Химические свойства на примере ацетилацетона: кето-енольная таутомерия, алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов.

Хиноны.

40. Получение *o*- и *p*-хинонов. Химические свойства: присоединение галогенов, галогеноводородов, реакции с диенами. Восстановление хинонов.

Карбоновые кислоты.

41. Классификация и номенклатура. Общие методы получения: окисление спиртов, углеводов, карбонильных соединений, из литий- и магнийорганических соединений, на базе малонового эфира, синтез Реппе.

42. Физические свойства, Водородная связь. Кислотность и ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильном радикале или бензольном ядре. Строение карбоксилат-аниона.

43. Химические свойства карбоновых кислот. Образование солей. Реакции декарбоксилирования. Функциональные производные карбоновых кислот, их взаимопревращения как реакции нуклеофильного замещения в ацильной группе.

44. Галогенангидриды, синтез и использование в качестве ацилирующих агентов. Ангидриды кислот, реакции с нуклеофилами. Сложные эфиры, методы синтеза. Гидролиз эфиров, реакции переэтерификации, роль основного и кислотного катализа.

45. Амиды. Кислотно-основные свойства, восстановление, реакция Гофмана. Синтез и свойства нитрилов кислот: гидролиз, восстановление. Пероксид бензоила: синтез, применение. Реакции электрофильного замещения в ароматических кислотах.

Дикарбоновые кислоты.

46. Номенклатура и классификация. Методы синтеза: окисление гликолей, циклических кетонов, алкиларенов, гидролиз динитрилов. Синтезы с использованием малонового эфира.

47. Химические свойства дикарбоновых кислот. Кислотные свойства. Отношение к нагреванию. Щавелевая кислота: синтез, особые свойства. Малоновая кислота: синтез, конденсация с карбонильными соединениями. Малоновый и натриймалоновый эфир.

Непредельные карбоновые кислоты.

48. Классификация. Синтез α,β -непредельных карбоновых кислот. Строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$. Stereoisomerism. Химические свойства. Реакции электрофильного присоединения воды, галогеноводородов. Методы синтеза и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных.

Нитросоединения.

49. Номенклатура и классификация. Изомерия. Способы получения: нитрование алканов, обмен атома галогена на нитрогруппу, нитрование аренов. Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер.

50. Физические и химические свойства нитросоединений. Каталитическое восстановление в кислой и щелочной средах. $S-N$ кислотность и связанные с ней свойства нитросоединений: таутомерия, реакции аци-формы, нитрозирование и использование его для идентификации нитросоединений, конденсация с карбонильными соединениями.

51. Свойства ароматических нитросоединений: реакции электрофильного замещения, влияние нитро-группы на скорость и ориентацию, взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

Амины.

52. Классификация, изомерия, номенклатура. Способы получения аминов: алкилирование (арилирование) аммиака и аминов, восстановление азотсодержащих соединений. Синтез первичных аминов из фталымидов (метод Габриэля), перегруппировкой амидов (реакция Гофмана).

53. Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Физические свойства аминов, водородные связи. Химические свойства аминов. Основность и кислотность. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, ацилирование, взаимодействие с азотистой кислотой (нитрозирование). Сходство и различие нитрозирования алифатических и ароматических аминов.

54. Реакции электрофильного замещения в аминах: галогенирование, нитрование, сульфирование. Сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты. Отдельные представители аминов (метиламин, триэтиламин, анилин, диметиланилин).

Диазо- и азосоединения.

55. Электронное строение катиона диазония. Катион диазония как электрофильный агент. Ковалентно-построенные диазосоединения. Взаимопревращение различных форм диазосоединений.

56. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота. Их использование для получения функциональных производных ароматических соединений. Замена диазогруппы на гидроксил, фтор, водород, галогены, цианогруппу, нитрогруппу (реакция Зандмейера). Синтез металлоорганических соединений через диазосоединения (реакция Несмеянова). Гомолитический и гетеролитический характер реакций замещения диазогруппы.

57. Реакции солей диазония без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие, зависимость проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Условия сочетания с аминами и фенолами.

58. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго красный как представители красителей, использование в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений.

59. Диазосоединения жирного ряда (диазоалканы). Диазометан, синтез, строение. Синтезы на его основе.

Металлоорганические соединения (МОС) непереходных металлов.

60. Определение МОС. Номенклатура. Основные пути синтеза: взаимодействие металлов с галогеналканами, обмен металла на металл, реакции МОС с галогенидами металлов, присоединение МОС или гидридов металлов к алкенам.

61. Характер связи металл–углерод. Полярность связи (процент ионности), ее влияние на физические и химические свойства МОС. Использование МОС непереходных металлов в синтезах (на примере соединений лития, магния и алюминия).

62. Реакции МОС с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Окисление МОС, синтез спиртов и гидропероксидов. Реакция карбоксилирования. Присоединение МОС к карбонильной группе, реакции восстановления. Синтез спиртов. Присоединение МОС лития и магния к С=C связи.

63. Цинкорганические соединения. Реакция Реформатского.

Металлоорганические соединения переходных металлов.

64. Природа связи металл–углерод. Термодинамический и кинетический факторы стабильности МОС. Роль стабилизирующих лигандов, правило эффективного атомного номера Сиджвика. π -связь в МОС переходных металлов: М–СО, М–алкен, М–циклопентадиенил. Понятие о дативных связях. Ферроцен. Реакции электрофильного замещения.

65. Синтезы с участием МОС переходных металлов. МОС как катализаторы реакций органического синтеза. Оксосинтез (гидроформилирование) алкенов. Роль карбониллов металлов. Синтез альдегидов. Реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи координированного лиганда: синтез ацетальдегида, винулацетата, виниловых эфиров из алкенов в присутствии хлорида палладия (Вакер-процесс). Метатезис алкенов.

Гетерофункциональные соединения.

66. ***Гидрокси(окси)кислоты.*** Классификация, номенклатура. Методы синтеза α -оксикислот (циангидриновый метод), β -оксикислот (реакция Реформатского), γ -оксикислот, яблочной, винной и ароматических оксикислот.

67. Физические и химические свойства оксикислот: реакции по гидроксильной и карбоксильной группам. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения карбоксильной и гидроксильной групп. Гликолевая кислота. Молочная кислота. Стереоизомерия гидроксикислот. Явление оптической активности, энантимеры,

рацематы. D- и L-оксикислоты. Яблочная кислота. Реакции с обращением и сохранением хирального центра (Вальден).

68. Винная кислота. Стереохимия соединений с двумя одинаковыми асимметрическими атомами углерода. Мезоформы. Методы разделения энантиомеров.

Альдегидо- и кетокислоты.

69. Номенклатура, классификация. Простейшие α -альдегидо и α -кетокислоты: глиоксиловая, пировиноградная. Синтез, химические свойства.

70. β -кетокислоты и их эфиры. Декарбоксилирование кетокислот. Получение сложных эфиров β -кетокислот по Кляйзену. Ацетоуксусный эфир, его C–N кислотность и таутомерия. Химические свойства ацетоуксусного эфира: реакции по кетонной и енольной формам.

71. Образование металлических производных ацетоуксусного эфира, их строение. Натрийацетоуксусный эфир. Двойственная реакционная способность. Использование в синтезе кетонов и кислот.

Гетероциклические соединения.

76. Общие представления и классификация. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, пиррол и тиофен. Общие методы синтеза: из 1,4-дикарбонильных соединений, на основе ацетилена, цикл Юрьева. Специфические методы синтеза фурана, пиррола и тиофена.

77. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия гетероцикла с электрофилами. Реакции присоединения: гидрирование, диеновый синтез, взаимодействие с сильными кислотами. Реакции электрофильного замещения. Специфические химические свойства пятичленных гетероциклов.

78. Тиофен. Фуран. Фурфурол как ароматический альдегид. Пиррол, кислотные свойства, применение в синтезе. Сходство свойств пиррола и фенола. Конденсация пиррола с формальдегидом.

79. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез. 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.

Рекомендуемая литература

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.