

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе



И.Г. Ибрагимов

« 05 » 2022

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.3.
«Органическая химия» (отрасль науки - химические)

Утверждена на заседании кафедры
«Общая, аналитическая и прикладная химия»
Протокол заседания № 14 от 14.05.2022

Заведующий кафедрой  С.С. Злотский

Уфа-2022

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.3.
«Органическая химия» (отрасль науки - химические)

Раздел I. Химическая связь и строение органических соединений

1. Современные представления о природе химической связи.

А. Основные принципы классической Бутлеровской теории и ее дополнение современными взглядами: электронные представления о природе связи (дублетно-октетная теория), типы связей - ионная, ковалентная, семиполярная, координационная. Теория электронных смещений и эффектов: индуктивный и мезомерный (эффект сопряжения) эффекты, статические и динамические эффекты. Разложение суммарных свойств молекулы на свойства отдельных связей по аддитивным схемам: энергии связей, полярность связей и групп. Экспериментальные характеристики связей: энергия диссоциации, длины, валентные углы, поляризуемость, дипольные моменты связей.

Б. Основные положения квантовой химии. Уравнение Шредингера. Атом водорода. Понятие об атомных и молекулярных орбиталях, сигма-пи приближении, методе Хюккеля и более строгих методах расчета. Правила взаимодействия орбиталей (соответствие симметрии, интервал перекрывания, расщепление уровней). Орбитали метана, этана, бензола, циклопропана.

Соотношение классической и квантовой теорий. Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, учет частичной делокализации на примере сигма-пи-приближения). Метан: его описание в рамках локализованных и делокализованных связей.

Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Возмущения I и II порядков. Альтернантные и неальтернантные, четные и нечетные системы. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Общее уравнение теории ВМО и его применение к проблемам реакционной способности; зарядовый и орбитальный контроль.

В. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутадиен, их МО). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью; электронные концепции, бензол, нафталин, азулен, ароматические гетероциклы, катионоидные и анионоидные ароматические системы (циклопентадиенил-анион, циклопропенилий- и циклогептатриенилий катионы. Ароматические металлоорганические системы (металлоцены). Мезоионные соединения. Антиароматичность.

2 Стереохимия

А. Реальная геометрия органических молекул разных классов, типичные углы между связями. Взаимодействие несвязанных групп и атомов, ван-дер-ваальсовы радиусы.

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

Конформационное поведение этана, бутана, циклогексана и его моно- и дизамещенных. Угловое напряжение в циклических системах; другие типы напряжения. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия.

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

Г. Пространственное строение непредельных диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойной связи. Номенклатура геометрических изомеров. Стереоизомерия алленов, диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.

Д. Энантиомерия. Понятие о конфигурации. Элементы симметрии молекулы. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в ЯМР-спектрах и в химических свойствах в хиральных и ахиральных средах. Номенклатура оптических антиподов. Асимметрические неуглеродные атомы (азот, кремний, сера, фосфор).

Е. Способы получения оптически активных веществ: расщепление рацематов, хроматографические методы, асимметрический синтез. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма.

Раздел II. Общая теория реакций органических соединений

1 Общие принципы реакционной способности. Классификация, реакций по типу разрыва связей, по механизму. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата (постулат Хаммонда).

А. Теория переходного состояния. Гиперповерхность энергии, координата реакции и изменение энергии вдоль нее. Переходное состояние и интермедиат, промежуточные комплексы. Сложные многостадийные реакции. Свободная энергия активации, энтальпия и энтропия активации. Кинетика простых реакций, методы экспериментального изучения кинетики и механизма реакций.

Б. Статистический подход к проблеме реакционной способности. Оценка распределения электронной плотности на основе электронных эффектов и понятие о квантово-химических методах. Индексы реакционной способности.

В. Эмпирический подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий. Уравнения Гаммета и Тафта. Выводы о механизме на основании параметров корреляционного уравнения на примере различных типов реакций.

2. Кислоты и основания. Определение кислот и оснований в теории электролитической диссоциации, по Бренстеду, по Льюису. Кислотно-основное равновесие. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотный и основной катализ. Кислоты Льюиса. "Сверхкислоты". Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.

3. Сольватация. Процесс растворения и его физическая картина. Типы сольватации. Классификация растворителей. Процесс диссоциации растворенного вещества. Ионные пары различных типов, ионизация. Экспериментальные доказательства существования органических ионов и ионных пар. Влияние сольватации на протекание химических реакций в разных растворителях, на кислотно-основные равновесия. Кислотность и основность соединений в растворе и в газовой фазе. Краун-эфиры и их применение.

4 Основные типы промежуточных частиц.

А. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворе (с помощью сверхкислот, образование при сольволизе тозилатов к галогенидов, дезаминировании) и в газовой фазе (масс-спектрометрия, ионы CH_3^+ и CH_5^+). Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных типов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Строение карбокатионов (спектры УФ, ПМР, геометрия), понятие о неклассических ионах на примере норборнилкатиона и фенолиевого катиона. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах.

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

фосфониевые и сульфоксониевые илиды, их получение и характерные реакции.

В. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации дигалокарбенов, метилена, кетокарбенов. Синтетическое использование карбенов. Изоэлектронные аналоги карбенов - нитрены, их генерация и главные свойства.

Г. Свободные радикалы. Методы их генерирования (термолиз, фотолиз, радиолиз). Электронное строение свободных радикалов. Принцип метода ЭПР (спектры типичных радикалов). Принцип метода химической поляризации ядер. Стабильные свободные радикалы, их типы. Типичные реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация.

Аутоокисление углеводородов, простых эфиров, альдегидов. Практическое значение в этих процессах.

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

Раздел III. Основные типы реакций в органической химии и их механизмы

1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры субстратов, полярности и природы растворителя. Сольволиз, зависимость его скорости от природы уходящей группы. Относительные скорости сольволиза типовых структур. Анхимерное участие и син-артетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.

2. Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре. Типовые механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона. Сольволиз трифторметилсульфонатов.

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

Нуклеофильное замещение в гетероциклах (пиридин и пр.)

3. Электрофильное замещение у атома углерода. Типы механизмов замещения у насыщенного атома углерода: S_E2 , S_E1 . Проблема нуклеофильного катализа

в электрофильном замещении. Типовые реакции. Влияние структуры и среды на ход реакций. Замещение у олефинового атома углерода. Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Типовые механизмы (путь через пи- и сигма- комплексы, присоединение - отщепление). Создание электрофильных частиц, непосредственно реагирующих с субстратом. Ориентация: роль электронных и пространственных эффектов.

Электрофильное замещение других групп (кроме водорода). Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола и в гетероциклах, их механизм и кинетика. Первичные и вторичные кинетические изотопные эффекты.

4. Реакции элиминирования. Механизм гетеролитического элиминирования: E1, E2, их рассмотрение на конкретных типах реакций. Стереохимия, стереоэлектронные требования при E2 элиминировании. Зависимость скорости реакции и структуры получающихся продуктов от механизма.

Термическое син-элиминирование (разложение ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбоксилирование s-кетокислот.

5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова, его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей. Присоединение к сопряженным системам.

Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Цианэтилирование.

6. Нуклеофильное присоединение к C=O-связям. Основные типы реакций: присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсация альдегидов и кетонов, их механизм. Конденсация производных кислот.

7. Нуклеофильные перегруппировки. Перегруппировки в карбокатионных интермедиах: генерация интермедиа, классификация перегруппировок по Типам структуры и реагента: перегруппировки пинаколиновая и ретропинаколиновая, Демьянова. Перегруппировка Вагнера-Майервейна (механизм, стереоэлектронные требования).

Перегруппировки с миграцией к атому азота: Гофмана, Курциуса, Бекмана. Реакция Байера-Виллигера.

8. Синхронные процессы. Правила Вудворда-Гоффмана. Понятие о корреляционных диаграммах молекулярных орбиталей и электронных состояний. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание цикла. Циклоприсоединение: классификация, понятие о супра- и антраповерхностном протекании циклоприсоединения. Реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

9. Двойственная реакционная способность и таутомерия. Соотношение этих понятий. Двойственная реакционная способность анионов. Енолят-анионы. Правило Корнблума; объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории граничных орбиталей и концепции ЖМКО, кинетический и термодинамический контроль. Примеры таутомерии. Кето-енольное равновесие. Другие виды прототропной и иной таутомерии. Металлотропия.

10. Основы фотохимии. Поглощение света веществом, синглетные и триплетные состояния. Флюоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций: диссоциация связей, 2+2-циклоприсоединение, фотореакции карбонильных соединений.

Рекомендуемая литература.

1. Реутов, О.А. Органическая химия в 4-х томах. [Электронный ресурс]: учебник / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. - Электрон. дан. - М.: Бином. Лаборатория знаний.
2. Имашев, У.Б. Основы органической химии: учебник - М.: Химия, 2007. - 668 с.
3. Травень, Ф.В. Органическая химия: учебное пособие для вузов. Т.1 [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Электрон. дан. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. - 374 с.
4. Органическая химия в работах Н.С. Зефирова [Текст] : сб. обзоров / АН РБ, Отд-ние хим.- технолог. наук, УГНТУ, каф. ОАХ; ред.: С. С. Злотский, М. В. Проскурнина. - Уфа: Гилем, 2012. - 296 с.

Составитель: профессор кафедры ОАПХ

 Л.З. Рольник