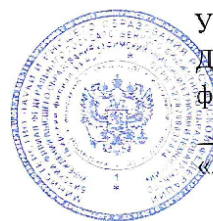




МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БИРСКИЙ ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»



УТВЕРЖДАЮ
Директор Бирского
филиала УУНиТ
 Ганеев В.В.
«20» октября 2023 г.

Программа принята на заседании
кафедры биологии, экологии и химии
заведующий кафедрой  С.А. Онина
«3» октября 2023 г.

Программа
вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности 1.4.3 Органическая химия

Бирск-2023

1. Химическая связь и взаимное влияние атомов органических соединений

Химическая связь. Типы химических связей в органических соединениях. Ковалентные σ - и π - связи. Строение двойных и тройных связей; их основные характеристики (длина, энергия, полярность, поляризуемость).

Взаимное влияние атомов в органических молекулах и способы его передачи. Индуктивный эффект. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. π , π - ρ , π -сопряжение. Сопряженные системы с открытой и замкнутой цепью. Энергия сопряжения. Мезомерный эффект.

2. Классификация и номенклатура органических соединений

Функциональная группа и строение углеродного скелета – основные классификационные признаки органических соединений. Основные классы органических соединений.

Основные принципы современной номенклатуры (номенклатура ИЮПАК). Заместительная и радикало-функциональная номенклатура.

3. Пространственное строение органических соединений

Стереизомерия. Конфигурация. Виды молекулярных моделей. Способы изображения конфигурации: стереохимической формулы, проекционные формулы Фишера.

Конформация как результат вращения вокруг одинарной связи. Факторы, затрудняющие свободное вращение. Конформации соединений с открытой цепью. Изображение конформаций в виде проекционных формул Ньюмена. Виды напряжений (торсионное напряжение, взаимодействие Ван-дер-Ваальса). Энергетическая характеристика заслоненных, скошенных, заторможенных конформаций.

4. Современные физико-химические методы установления строения

Инфракрасная спектроскопия (ИК): типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные). Характеристические частоты.

Электронная спектроскопия (УФ и видимая область): типы электронных переходов и их энергия, основные параметры полос поглощения, смещение полос (батохромный и гипсохромный сдвиг) и их причины.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Проточный магнитный резонанс: химический сдвиг, спин-спиновое расщепление. Примеры простейших спектров.

Масс-спектрометрия: виды ионов (молекулярные, осколочные, перегруппировочные). Изотопный состав. Установление молекулярной формы. Основные

типы фрагментации. Масс-спектральные серии ионов основных классов органических соединений.

Поляриметрия и спектрополяриметрия как методы исследования оптически активных соединений.

5. Алканы.

Классификация органических реакций по направлению (присоединение, замещение, отщепление, перегруппировка). Типы реагентов. Понятие о механизмах реакции (радикальные). Электронное строение промежуточных активных частиц (свободные радикалы). Факторы, определяющие их устойчивость. Реакции радикального замещения (S_R), механизм. Региоселективность радикального замещения. Понятие о цепных процессах. Галогенирование, нитрование. Окисление алканов. Вазелиновое масло, парафины. Методы идентификации алканов. Гомологический ряд. Номенклатура. Структурная изомерия. Способы получения. Природные источники углеводородов.

6. Циклоалканы.

Номенклатура. Способы получения. Понятие об электроциклических реакциях и реакциях циклоприсоединения. Малые циклы. Электронное строение циклопропана. Особенности свойств малых циклов (реакции присоединения). Обычные циклы. Реакции замещения. Конформации циклогексана. Энергетическое различие конформаций циклогексана (кресло, ванна, полукресло). Виды напряжений. Инверсия монозамещенных производных циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи. 1,3-Диаксиальное взаимодействие как причина инверсии цикла. Циклогексановое кольцо в природных и лекарственных веществах (кверцит, инозит, хинная кислота, стрептидин). Понятие о полициклических системах (адамantan). Адамantan в основе лекарственных средств.

7. Алкены.

Номенклатура. Структурная изомерия. π -Диастереометия. Способы получения. Реакция электрофильного присоединения (A_E), механизм, пространственная направленность присоединения. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация и роль кислотного катализа. Правило Марковникова, его современная интерпретация. Различные виды окисления алканов (гидроксилирование, озонирование, эпоксилирование). Каталитическое гидрирование. Реакции радикального присоединения. Реакции нуклеофильного присоединения. Полимеризация.

8. Диены.

Номенклатура. Сопряженные диены (бутадиен, изопрен). Реакции электрофильного присоединения и их особенности в ряду 1,3-диенов (гидрогалогенирование, присоединение галогенов). Полимеризация 1,3-диенов. Стереорегулярное строение

натурального каучука и гуттаперчи. Работы С.В. Лебедева. Синтетические каучуки. Понятие о сополимерах. Реакция циклоприсоединения (диеновый синтез).

9. Алкины.

Номенклатура. Способы получения. Реакции электрофильного присоединения. Гидратация ацетилена (реакция М.Г. Кучерова). Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Реакции замещения как следствие СН-кислотных свойств алкинов. Димеризация (винилацетилен) и цикломеризация (бензол) ацетилена. Методы спектроскопии в идентификации алкинов. Экологические аспекты в применении алкинов и продуктов синтеза на их основе.

10. Арены (Ароматические углеводороды).

Моноядерные арены. Номенклатура. Электронное строение бензола. Ароматичность. Правало Хюккеля. Способы получения. Реакции электрофильного замещения (S_E), механизм. π – и σ -комплексы. Необходимость катализа. Галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование аренов. Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на направление и скорость реакций электрофильного замещения. Ориентанты первого и второго рода. Согласованная и несогласованная ориентация. Взаимопревращение ароматических, алифатических и алициклических углеводородов.

11. Галогенопроизводные.

Классификация галогенопроизводных в зависимости от числа и расположения атомов галогена и от природы углеводородного радикала. Номенклатура. Изомерия. Изменение физических свойств в зависимости от атомной массы галогена. Способы получения.

Характеристика связи углерод-галоген (длина, энергия, полярность, поляризуемость). Реакции нуклеофильного замещения (S_{R2} , S_{R1}), механизм. Стереохимический результат этих реакций (правила Ингольда). Гидролиз, алкоголиз, аммонолиз, ацетолиз галогенопроизводных; получение нитрилов, нитропроизводных. Реакции отщепления (элиминирования), механизм. Дигидрогалогенирование, дегалогенирование. Правило А.М. Зайцева. Конкуренция реакций элиминирования и реакций нуклеофильного замещения.

Непредельные галогенопроизводные (алкинилгалогениды). Аллил- и бензилгалогениды, винил- и арилгалогениды, причины различной реакционной способности галогена.

12. Гидроксипроизводные и их тиоаналоги.

Классификация по числу гидроксильных групп и характеру углеводородного радикала. Номенклатура.

Одноатомные спирты и фенолы. Изомерия. Способы получения алифатических спиртов. Пути введения гидроксильной группы в ароматическое ядро (получение фенолов). Кислотно-основные свойства спиртов и фенолов: образование алкоголятов и фенолятов. Нуклеофильные свойства спиртов и фенолов: образование простых и сложных эфиров. Реакции нуклеофильного замещения в спиртах, необходимость кислотного катализа.

Реакция электрофильного замещения в фенолах и нафтолах: нитрование, нитрозирование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, гидроксиметилирование. Фенолформальдегидные смолы. Окисление и восстановление фенолов и нафтолов.

Многоатомные спирты и фенолы. Способы получения. Химические свойства. Этиленгликоль, глицерин, пирокатехин, резорцин, гидрохинон.

13. Оксосоединения.

Альдегиды и кетоны. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства. Способы получения. Пути прямого введения карбонильной группы в ароматическое ядро: ацилирование (реакции Фриделя – Крафтса), формилирование. Строение оксогруппы. Сравнительная характеристика C=O и C=C- связи. Реакции нуклеофильного присоединения (A_N), механизм. Присоединение магний- органических соединений. Различие в реакционной способности альдегидов и кетонов. Восстановление, присоединение воды, гидросульфита натрия. Получение полуацеталей и ацеталей; роль кислотного катализа. Реакция окисления- восстановления (диспропорционирования формальдегида, реакция Канницаро), механизм. Влияние оксогруппы на углеводородный радикал. Альдольное присоединение (конденсация) и галоформные реакции как следствие СН- кислотности в α – положении к оксогруппе. Иодоформная проба. Механизм альдольной конденсации в биохимических процессах. Кротоновая конденсация. Реакция серебряного зеркала, реакция с гидроксидом меди (II). Полимеризация альдегидов. Параформ, праральдегид.

14. Гомофункциональные карбоновые кислоты и их функциональные производные

Монокарбоновые (насыщенные: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, изовалериановая; ароматические – коричная, бензойная.) и дикарбоновая (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, малеиновая, фумаровая, фталевая и терефталевая) кислоты. Номенклатура. Способы получения.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат- иона, его устойчивость. Кислотные свойства карбоновых кислот. Влияние карбоксильной группы на

углеводородный радикал. Повышение СН-кислотности углеродного атома: галогенирование по Геллю-Фольгарду – Зелинскому. Реакции карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами; образование сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов и амидов. Присоединение против правила Марковникова в α, β - непредельных кислотах.

Дикарбоновые кислоты, их свойства как бифункциональных соединений. Повышенная кислотность первых гомологов. Декарбоксилирование карбоновых кислот, повышение склонности к декарбоксилированию с увеличением электроноакцепторного характера радикала. Декарбоксилирование щавелевой и малоновой кислот. Малоновый эфир, СН-кислотные свойства, получение карбоновых кислот. Образование циклических ангидридов из дикарбоновых кислот со сближенными в пространстве карбоксильными группами.

Сложные эфиры. Реакция этерификации, необходимость кислотного катализа. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров. Ангидриды и галогенангидриды. Циклические ангидриды карбоновых кислот. Амиды. Получение. Строение амидной группы. Дезаминирование азотной кислоты. Нитрилы. Получение. Свойства: гидролиз, восстановление.

15. Гетерофункциональные кислоты.

Гидроксикислоты алифатического ряда. Способы получения. Химические свойства как гетерофункциональных соединений. Отношение гидроксикислот к нагреванию в зависимости от взаимного расположения функциональных групп.

Аминокислоты. Способы получения, α -аланин, γ -аминомасляная, глутаминовая кислоты. Stereoизомерия аминокислот. Образование хелатных соединений, биполярная структура α -аминокислот. Химические свойства как бифункциональных соединений.

Оксокислоты. Способы получения. Химические свойства как гетерофункциональных соединений. Специфические свойства в зависимости от взаимного расположения функциональных групп. Синтезы карбоновых кислот и кетонов на базе ацетоуксусного эфира.

16: Амины.

Классификация. Номенклатура. Способы получения алифатических аминов. Пути введения аминогруппы в ароматическое кольцо. Реакция Зинина. Кислотно-основные свойства аминов. Зависимость основных свойств аминов от числа и природы углеводных радикалов. Образование солей.

Амины как нуклеофильные реагенты. Алкилирование аммиака и аминов — реакция Гофмана. Ацилирование аминов как способ защиты аминогруппы. Реакции аминов с

азотистой кислотой. Образование нитрозаминов из вторичных аминов. Дезаминирование первичных алифатических аминов. Галогенирование, сульфирование, нитрование и нитрозирование ароматических аминов.

Нитросоединения. Классификация. Номенклатура. Способы получения. Строение нитрогруппы. Восстановление нитросоединений. Кислотные свойства алифатических нитросоединений.

17: Диазо- и азосоединения.

Номенклатура. Диазотирование первичных ароматических аминов, условия реакции. Строение солей диазония. Реакции солей диазония с выделением азота. Синтетические возможности реакции: замещение диазогруппы на водород, гидроксил, алкоксигруппы, галогены, цианогруппу.

Реакции солей диазония без выделения азота. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азокрасители (метилоранжевый, конго красный), их индикаторные свойства.