

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения
Российской академии наук

Утверждаю

Директор ПФИЦ УрО РАН
академик РАН А.А. Барях



«В» _____ 2022 г.

Программа вступительного испытания в аспирантуру по специальности 1.4.3.
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Пермь, 2022

1. Реакционная способность ароматических гетероциклических соединений (общая характеристика, сходства и различия в реакциях пиррола, фурана, тиафена, пиридина). Реакции электрофильного присоединения к атому азота, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения при атоме углерода, металлоорганические производные.
2. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, 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.
3. 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 (ацилиновая 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).
4. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-аминамидоуглеводородов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.
5. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения SE1, SE2, SEi. 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.
6. Алкены. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез цис- и транс-алкенов из 1,2-диолей (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные ильиды. Стереохимия реакции. 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 AdE-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- 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). Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов.

7. Пиррол. Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу и другие методы синтеза. Реакции электрофильного замещения: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Другие реакции пирролов.

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

9. Спирты. 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-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

10. Тиофен. Методы получения и реакции. Реакции с электрофильными реагентами: протонирование, сульфирование галогенирование, ацилирование, металлизирование, реакции по атому серы. Реакции с нуклеофильными реагентами.

11. 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.

12. Альдегиды и кетоны. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности $\text{C}=\text{O}$ -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-кетоновая 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.

13. Пиридин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Реакции пиридина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окиси пиридина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

14. 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.

15. 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 металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелло-Фольгарду-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундликеру. 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, металлорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). 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.

16. Хиолин и изохиолин. Синтез хиолина и замещенных хиолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру. Синтез изохиолина по Бишлеру-Напиральскому. Пикте-Шпенглеру. Реакции хиолина и изохиолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление хиолина, изохиолина. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.

17. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Нитрование, галогенирование и сульфирование. 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 аренов. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

18. 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, магниорганических 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.

19. Фуран. Методы синтеза и реакции. Реакции с электрофильными реагентами: протонирование, сульфирование, галогенирование, ацилирование, реакции с окислителями, металлизирование фурана; фуран как диенофил.

20. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Алкилирование и ацилирование. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. 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. Область применения этих реакций.

21. Амины. 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.

Составитель: д.х.н., профессор  Ю.В. Шкляев

Литература

для подготовки к вступительным экзаменам в аспирантуру
по специальности 1.4.3 Органическая химия

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для ВУЗов в 4-х томах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
2. Органическая химия. Учебное пособие для ВУЗов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
3. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: Наука, 2001.
4. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: ICSPF, 2011.
5. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001.
6. Коптюг В.А. Избранные труды. Карбокатионы. Строение и реакционная способность. Т. 1,2. М.: Наука, 2001.
7. Семёнов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск, Наука, 2000.
8. Семёнов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений. М.: ICSPF, 2009.
9. Шкляева Е.В. Основы истории химии. Именная химическая посуда. Учебно-методическое пособие. Перм.гос.нац.исслед.ун-т. – Электронная версия – Пермь, 2015.
10. Шкляева Е.В. Поиск химической информации в Интернет-пространстве. Учебное пособие. Издание Перм.гос.нац.исслед.ун-та, 2010.
11. Практикум по органической химии. Под ред. академика РАН Н.С.Зефирова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.