

Вопросы для кандидатского экзамена по специальности

02.00.03 - органическая химия

А

Электронные представления о природе химических связей. Типы химических связей.

Основные положения квантовой химии. Приближение МО-ЛКАО.

σ, π -Приближение. Метод МО Хюккеля.

Понятие о полумпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока.

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.

Конформации циклических систем. 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 Кертвина—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

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

Понятия энантиомерии и диастереомерии. Природа данного типа изомерии. Установление относительной и абсолютной конфигурации молекулы.

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.

Характеризация переходного состояния. Постулат Хэммонда.

Теория электронных смещений: индуктивный и мезомерный, статический и динамический эффекты.

Понятие об атомных и молекулярных орбиталях. Гибридизация атомных орбиталей и ее приложения в теории химического строения.

Электронные спектры поглощения, их природа. Поглощение основных классов органических соединений. Проявление эффектов сопряжения. Комплексы с переносом заряда. Применение в органической химии.

Колебательные спектры. ИК и КР спектроскопия. Характеристические частоты. Правила отбора.

Спектроскопия ЯМР – применение в химии. Низкотемпературный ЯМР. Методы установления структуры. Эффект Оверхаузера – его природа и применение.

Многомерная спектроскопия ЯМР. Гомо- и гетероатомные корреляции.

Масс-спектрометрия. Хроматомасс-спектрометрия. Методы ионизации тяжелых молекул. Исследование природных соединений. Масс-спектрометрия высокого разрешения, ее применение. Информация, получаемая из масс-спектров.

Газо-жидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гелепроницающая хроматография, электрофорез. Их области применения. Анализ хиральных субстратов.

Рентгеноструктурный анализ и электронография. Получаемая этими методами структурная информация.

Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем; координата и энергетический профиль реакции.

Б

Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН.

Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса.

Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов. Стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах.

Карбанионы и СН-кислоты. Стабильность 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.

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.

Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Комплексы Мейзенхаймера. Винильный катион.

Электрофильное замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение в ароматическом кольце других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение.

Кинетические изотопные эффекты.

Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2.

Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций.

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.

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.

Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда—Гофмана.

Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты.

Защита функциональных групп в аминах, спиртах, фенолах, карбонильных соединениях, карбоновых кислотах, 1,2-диолах. Методы удаления защитных групп.

Основные стадии каталитического цикла. Влияние лигандов.

C-C Кросс-сочетание с производными Zn, Li и Mg. Конкуренция восстановительного элиминирования и \square -гидридного элиминирования.

C-C Кросс-сочетание. Реакции Стилле, Сузуки и Соногаширы. Активация нуклеофильного компонента.

Реакция Хека. Факторы, влияющие на направление \square -гидридного элиминирования. Природа селективности реакции Хека.

C-Нет кросс-сочетание. Pd-катализируемое аминирование

C-Нет кросс-сочетание. Pd-катализируемые процессы

C-Нет кросс-сочетание. Cu-катализируемое образование связи C-N и C-O.

Трехкомпонентное кросс-сочетание. Внедрение CO

Гидрирование. Механизм реакции. Стереоселективное гидрирование. Катализаторы, лиганды.

Гидроформилирование. Регио- и стереоселективность реакции

Гидросилилирование, региоселективность реакции. Различия радикального и каталитического гидросилилирования. Стереоселективное гидросилилирование, катализаторы, применение в синтезе.

Гидроборирование, гидроцианирование, гидроаминирование. Область применения. Различия каталитического и некаталитического гидроборирования.

Окисление алкенов. Вакер-процесс.

Эпоксидирование и дигидроксилирование по Шарплесу.

Метатезис алкенов и алкинов.

В

Методы синтеза алканов: 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.

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.

Методы синтеза алкенов. Стереоселективное восстановление алкинов.

Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды, сопряженное присоединение.

Гидрокси- и алкоксимеркурирование алкенов. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды.

Окисление алкенов до оксиранов. *Цис*-гидроксилирование алкенов и *транс*-гидроксилирование.

Методы синтеза алкинов. Реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Реакции алкинов.

Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского—Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение.

Реакция Дильса—Альдера с алкенами и алкинами. Диены и диенофилы. Катализ в реакции Дильса—Альдера. Стерео- и региохимия реакции. Ретро-реакция Дильса—Альдера.

Методы синтеза и реакции одноатомных спиртов. Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом).

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-диолюв. Пинаколиновая перегруппировка.

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

Реакции альдегидов и кетонов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов.

Реакции конденсации альдегидов и кетонов. Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения.

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

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов.

Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения).

Малоновый и ацетоуксусный эфиры: использование в синтезе. Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации; использование эфиров двухосновных кислот в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакциях Реформатского.

Нитрование в ароматическом ряду. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола.

Галогенирование в ароматическом ряду. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование в ароматическом ряду. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы. Синтез диарил- и триарилметанов.

Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования.

Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Карбоксилирование фенолов по Кольбе. Область применения этих реакций.

Методы получения аминов. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование.

Синтез индола и его производных. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Синтез пиридина, хинолина и их производных. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера).

Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в пиридине и хинолине. N-Окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Билеты составляли:

_____ зав. лаб., дхн, проф. В.Н. Калинин

_____ зав. лаб., кф-мн И.В. Станкевич

_____ кхн, ст.н.сотр. С.К. Моисеев

_____ кхн, ст.н.сотр. А.С. Сигеев

ИСПОЛНИТЕЛЬ: В.В. Гуменюк