



И.о ректора

УТВЕРЖДАЮ

Л.Н. Скаковская

«25» сентября 2017 г.

Программа

вступительных экзаменов для поступающих в магистратуру.

по направлению 04.04.01 Химия

Магистерская программа "Органическая химия"

Введение

Состав и строение органических соединений. Типы химических связей в молекулах органических соединений: ковалентные, ионные, донорно-акцепторные, водородные. Характеристики связей: длина, полярность, валентный угол, дипольный момент, энергия. Гомолиз и гетеролиз связей в реакциях. Представления методов молекулярных орбиталей, валентных связей и теории резонанса для описания свойств органических соединений различных классов и путей их превращений.

Электронные и пространственные эффекты в органических молекулах: взаимодействия между атомами и группами атомов через связи и через пространство.

Пространственное строение органических соединений. Геометрические, конформационные, оптические изомеры. Хиральность. Энантиомерные и диастереомерные молекулы. R,S-номенклатура для энантиомерных молекул.

Принципы современной номенклатуры ИЮПАК. Примеры традиционного использования тривиальных и рациональных названий.

1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.1. Углеводороды

1.1.1. Алканы. Лабораторные и промышленные методы получения алканов (каталитическое гидрирование ненасыщенных соединений, превращения галогеналканов, реакция Кольбе, алкилирование олефинов, процесс Фишера-Тропша). Структурно- и стереохимически-направленные методы синтеза алканов.

Относительная стабильность алкил-радикалов как один из факторов, определяющих селективность в реакциях галогенирования алканов.

Методы избирательного галогенирования алканов (фторирование, хлорирование, бромирование, йодирование). Сульфохлорирование, окисление, нитрование алканов, особенности их механизмов. Крекинг.

1.1.2. Алкены. Относительная стабильность структурных и геометрических изомеров.

Синтезы алкенов. Региоселективность в реакциях элиминирования производных алканов: Правила Зайцева и Гофмана. Механизмы и стереохимические особенности реакций элиминирования.

Реакции присоединения к алкенам. Представления о механизмах электрофильного и радикального присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, солей Hg (II), бороводородов (Браун), водорода. Правило Марковникова, перекисный эффект (Харраш) в реакциях алкенов с галогеноводородами. Окислительные превращения алкенов: гидроксирование (Вагнер), эпоксидирование (Прилежаев), озонирование, расщепление углеродного скелета с помощью KMnO_4

Радикальная и ионная полимеризация и теломеризация алкенов. Реакции с участием аллильного фрагмента алкенов.

Алкены - сырье в промышленной органической химии и важные объекты в тонком органическом синтезе (синтез акрилонитрила и хлористого винила).

1.1.3. Алкадиены: кумулены, сопряженные и изолированные диены, их относительная стабильность.

Свойства сопряженных диенов: реакции 1,2 и 1,4-присоединения, кинетический и термодинамический контроль. Диеновый синтез, его использование.

Специфические свойства 1,4- и 1,5-диенов. Синтезы алленов и некоторые их превращения: гидрирование, изомеризация, димеризация.

1.1.4. Регио- и стереоселективность в реакциях присоединения к $\text{C}=\text{C}$ связи алкинов: гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, присоединение спиртов. Алкины как диенофилы в реакции Дильса-Альдера. Стереонаправленные превращения ацетиленов и цис- и транс-дизамещенные этилены. Конденсация ацетиленов с альдегидами и кетонами (Фаворский). Ди-, три- и тетрамеризация ацетилена.

Использование ацетилена для синтеза алкилвиниловых эфиров, винилацетата, трихлорэтилена и др.

1.2. Моно- и полифункциональные соединения

1.2.1. Галогеналканы, -алкены и -алкины. Особенности строения галогенпроизводных, общие методы их синтеза, Реакции нуклеофильного замещения в синтезе соединений различных классов (спиртов, эфиров, тиолов, тиоэфиров, сульфониевых солей, роданидов, аминов, азидов, нитросоединений, нитрилов, ацетиленов, других элемент- и функциональных производных). Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Кинетические и стереохимические критерии $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$ механизмов нуклеофильного замещения. Влияние структуры субстрата, нуклеофильности реагента, полярности растворителя, свойств уходящих групп на скорость и механизм реакций замещения. Образование карбокатионных частиц в реакциях $\text{S}_{\text{N}}1$ типа. Участие ионных пар в реакциях нуклеофильного замещения.

Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Механизмы $\text{E}1$ и $\text{E}2$, их стереохимические особенности.

Взаимодействие галогеналканов, -алкенов и -алкинов с металлами. Магнийорганические соединения из алкил-, алкенил- и аллилгалогенидов, их свойства.

1.2.2. Спирты как основания, нуклеофильные реагенты и O-H кислоты. Водородная связь. Общие методы синтеза спиртов.

Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты в реакциях нуклеофильного замещения спиртов. Дегидрирование, окисление и дегидратация спиртов. Пинаколиновая перегруппировка. Эфиры неорганических кислот: алкилсульфаты, -нитраты и -нитриты.

1.2.3. Простые эфиры. Общие методы синтеза диалкиловых и алкилвиниловых эфиров (дегидратацией спиртов, по Вильямсону, из алкинов, ацеталей и др.).

Свойства простых эфиров. Участие неподеленных электронных пар кислорода в превращениях простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление связей C-O. Реакции, сопровождающиеся гомолизом a-C-H связи: образование гидроперекисей. Краун-эфиры и их применение в синтетической практике. Диэтиловый эфир, эфиры полиэтиленгликоля и диэтиленгликоля. Тетрагидрофуран и диоксан.

1.2.4. a-Окиси, методы синтеза, свойства: реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Окись этилена как сырье для промышленного синтеза растворителей, реагентов (спирты, этаноламины).

1.2.5. Альдегиды и кетоны. Методы синтеза. Строение карбонильной группы, ее полярность, поляризуемость.

Превращения карбонильной группы альдегидов и кетонов: получение бисульфитных производных, циангидринов, гидразонов, оснований Шиффа, оксимов, гем-дигалогеналканов. Использование их в синтезе соединений других классов. Перегруппировка Бекмана. Реакции альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями: синтезы спиртов. Получение ацеталей и кеталей.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов: реакция Тищенко, восстановление по Кижнеру - Вольфу, равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея-Оппенауера. Восстановление комплексными гидридами. Окисление альдегидов и кетонов.

Кислотно-основной катализ в реакциях карбонильной группы a-C-H и связей альдегидов и кетонов. Реакции енольных форм: галогенирование, нитрозирование, окисление, альдольно-кетоновые конденсации.

Формальдегид, ацетальдегид, ацетон, их получение, применение. Синтез дивинила по Лебедеву и Реппе, изопрена по Фаворскому.

a,b-Непредельные альдегиды и кетоны. Их синтезы. Сопряжение карбонильной группы и связи C=C. Винология. 1,2- и 1,4- Присоединение (галогеноводороды, спирты, бисульфит натрия, цианистый водород, магнийорганические соединения, малоновый эфир, амины). Участие в реакциях диенового синтеза. Селективное окисление и восстановление. Полимеризация и окисление акролеина.

Дикарбонильные соединения: глиоксаль, диацетил и его диоксим, ацетилацетон (кето-енольная таутомерия, хелатные металлические производные).

1.2.6. Карбоновые кислоты и их производные. Строение карбоксильного фрагмента. Ассоциация кислот. Зависимость pK_a кислот от индуктивного эффекта заместителей.

Реакции карбоновых кислот: получение солей, хлорангидридов, ангидридов, сложных эфиров, азидов; галогенирование кислот по Геллю - Фольгарду - Зелинскому, пиролиз солей кислот. Отношение функциональных производных карбоновых кислот к гидридным восстановителям, к аммиаку и аминам, магниорганическим соединениям.

Свойства солей карбоновых кислот: пиролиз, электролиз, взаимодействие с пятихлористым фосфором, с алкил- и ацетилгалогенидами, замена карбоксильной группы на гелоген. Синтез амидов кислот из аммонийных солей.

Сложные эфиры. Реакция этерификации, механизм. Гидролиз, аммонолиз и переэтерификация сложных эфиров. Сложноэфирная конденсация. Восстановление натрием в спирте (Буво-Блан). Винацетат, его полимеризация.

Использование ангидридов и хлорангидридов как ацилирующих реагентов. Сравнение карбоновых кислот и их производных по ацилирующей активности. Синтез альдегидов из хлорангидридов (по Розенмунду).

Нитрилы и амиды, их взаимные переходы, Алкоголиз и аммонолиз нитрилов. Перегруппировка амидов (Гофман).

a,b-Непредельные кислоты: их синтез, реакции присоединения по связи $C=C$. Акрилонитрил, реакция цианэтилирования. Полимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот, промышленный синтез соответствующих мономеров.

Жиры и входящие в их состав кислоты. Гидрогенизация и омыление жиров. Мыла.

1.3. Азотсодержащие соединения

1.3.1. Нитросоединения, их электронное строение. Методы синтеза, свойства нитроалканов. Повышенная $C-N$ кислотность нитроалканов, участие сопряженных оснований в аналитических и препаративных реакциях: образование нитриловых кислот, псевдонитрилов. Восстановление нитрогруппы.

1.3.2. Амины, их электронное строение. Общие методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов: нуклеофильное замещение и восстановительные превращения с участием азотсодержащих функций, перегруппировки производных карбоновых кислот и карбонильных соединений.

Общие свойства аминов: амины как основания, нуклеофильные реагенты, $N-H$ кислоты, одно- или двухэлектронные доноры в реакциях.

1.4. Гетерофункциональные соединения

1.4.1 Оксикислоты, общие методы их синтеза (гидролитические, окислительные, восстановительные реакции, использование металлоорганических реагентов и др.). Зависимость свойств (кислотность, отношение к минеральным кислотам, поведение при нагревании) оксикислот от их строения. Природные оксикислоты.

1.4.2. Оксокислоты, общие методы синтеза. Зависимость свойств оксокислот и их эфиров от строения. Кольчато-цепная таутомерия α - и β -кето- (и альдо-) кислот. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира и β -дикарбонильных соединений. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира, O - и C -алкилирование (роль растворителя). Синтезы с помощью ацетоуксусного эфира.

1.4.3. Аминокислоты. α -Аминокислоты, их строение, свойства, общие методы получения. Селективные реакции аминокислот: с участием каждой из функциональных групп, синтез лактамов, ди-, олиго- и полипептидов. Представления о строении белков.

Полиамидные волокна.

1.4.4. Углеводы. Их роль в природе, классификация, номенклатура. Моносахариды, принципы доказательства строения (например, для глюкозы и маннозы). Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозы, фуранозы, установление их строения; конформации пираноз. Формулы Фишера и Хеурта. Гликозидный и полуацетальный гидроксилы, их специфические свойства.

Селективные реакции моносахаридов: переход к альдольным и сахаридным кислотам, к многоатомным спиртам; примеры изменения конфигурации некоторых хиральных центров моноз; образование гидразонов и озонов: расщепление $C-C$ связей по Руффу, по Волю, с помощью йодной кислоты. Удлинение углеродных цепей углеводов: методы Килиани - Фишера, Кочеткова - Дмитриева.

Дисахариды, их основные типы. Сахароза, лактоза, мальтоза, их отношение к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление.

Полисахариды. Крахмал, целлюлоза, гликоген, их роль в природе и практическое использование (пищевое сырье, искусственные волокна, взрывчатые вещества и т.д.).

2. Карбоциклические соединения

2.1. Алициклы

Общие сведения об алициклах: классификация (моно-, би-, полициклические и спиранные соединения), номенклатура, конформационные особенности, типы напряжения, геометрическая и оптическая изомерия. Реакционная способность циклоалканов в зависимости от размера цикла. Общие методы синтеза циклоалканов и их производных.

2.1.1. Малые циклы: циклопропаны и циклобутаны, особенность их электронного строения, общие методы синтеза.

2.1.2. Циклопентаны и циклогексаны. Конформационный анализ производных циклогексана. Влияние стереохимических факторов на реакционную способность и пути превращения циклогексанов (цис- и транс-2-хлорциклогексанола и другие соединения).

Общие методы синтеза производных циклопентана и циклогексана.

2.1.3. Средние циклы. Конформационные особенности средних карбоциклов. Трансаннулярные взаимодействия других соединений Циклогептатриен, трополон, катион тропилия. Синтез производных циклооктана по Циглеру и Реппе.

2.1.4. Би- и полициклы. Типы бициклических структур (циклы изолированные, конденсированные, мостиковые, спиранные). Адамантан, кубан, тетраэдран.

2.2. Ароматические соединения

2.2.1. Арены, их типы: моно-, полиядерные и полиариллированные соединения. Ароматичность, критерий Хюкеля. Электронное строение бензола, циклопентадиенил-аниона, циклогептатриенил-катиона, циклопропенил-катиона. Энергия стабилизации бензола.

Изомерия в ряду бензола, методы установления строения изомерных производных бензола.

Полиядерные ароматические соединения: нафталин, антрацен, фенантрен. Получение аренов в лаборатории и промышленности, ориентация в реакциях электрофильного замещения. Окислительные и восстановительные превращения нафталина, антрацена, фенантрена и их производных.

Электрофильное замещение в ряду аренов (нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу и другие превращения, генерирование электрофильных частиц, ответственных за протекание реакций), влияние заместителей на ориентацию и скорости реакций замещения; согласованная и несогласованная ориентация в ряду производных бензола. Термодинамический и кинетический контроль в реакциях электрофильного замещения в ряду бензола и нафталина.

Побочные реакции в условиях электрофильного замещения. Направленный синтез ди- и полизамещенных бензолов, использование защитных групп.

Полиариллированные соединения: дифенил, флюорен, методы синтеза, сравнение их свойств со свойствами бензола. Атропоизомерия в ряду дифенила.

Реакции с участием боковых цепей аренов: галогенирование, нитрование, окисление, дегидрирование с участием бензильных связей С-Н Ди- и триарилметаны: синтез и свойства. Трифенилметил-катион, -анион, -радикал. Красители трифенилметанового ряда.

Реакции аренов, ведущие к неароматическим соединениям: гидрирование, хлорирование, озонлиз, лкисление, фотоизомеризация и реакции циклоприсоединения бензола и его производных.

2.2.2. Ароматические сульфокислоты. Сульфирующие реагенты. Обратимость и селективность сульфирования аренов. Арилсульфокислоты и их соли в реакциях замещения с помощью электрофильных и нуклеофильных реагентов. Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры; их синтез и превращения. Производные арилсульфокислот как сульфамидные препараты, биоразрушаемые детергенты.

2.2.3. Нитроарены. Синтез моно- и полинитроаренов. Нитрующие агенты в реакциях с алкил-, галоген-, нитробензолами, фенолами, анилином, бензойной кислотой, нафталином и др. Механизм нитрования аренов. Соли нитрония как нитрующие агенты; генерирование катиона нитрония в условиях нитрования аренов.

Участие полинитросоединений в образовании комплексов с переносом заряда.

Нуклеофильное замещение водорода, галогена и алкоксигрупп в нитроаренах.

Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Перегруппировки промежуточных продуктов восстановления. Парциальное восстановление динитроаренов.

2.2.4. Галогенарены. Методы введения фтора, хлора, брома и йода в молекулы аренов. Галогенарены в реакциях электрофильного замещения: их активность и ориентирующее влияние галогенов.

Нуклеофильное замещение галогенаренов: взаимодействие с щелочами и амидами.

2.2.5. Ароматические амины. Типы ароматических аминов. Эффекты заместителей в ароматическом кольце на основность аминов. Реакции с участием аминогруппы: алкилирование, арилирование, ацилирование, конденсация с альдегидами и кетонами (образование азометинов), хлороформом (синтез изонитрилов).

2.2.6. Диазосоединения. Реакции диазотирования, условия ее проведения в зависимости от основности ароматических аминов. Кислотно-основные превращения солей арилдиазония.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на водород, галогены, гидроксил, циано-группу.

Электрофильный характер арилдиазониевых солей в реакциях без выделения азота: переход к арилгидразинам, азосочетание. Триазены, их таутомерия, превращения в соли диазония.

Условия азосочетания, азо- и диазосоставляющие. Азокрасители, зависимость их строения от рН среды. Индикаторы.

2.2.7. Фенолы. Кислотность фенолов, зависимость ее от заместителей в ароматическом фрагменте. Сравнение свойств спиртов и фенолов.

Высокая активность фенолов и нафтолов в реакциях электрофильного замещения. Галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование фенола.

Алкилирование, ацилирование, карбоксилирование фенолов: реакции Реймера - Тимана, Вильсмейера, Кольбе, перегруппировка Фриса.

Окислительные превращения фенолов. Производные фенола и антиоксиданты.

Многоатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, их применение в синтезе красителей, в качестве фотопроявителей.

Лабораторные и промышленные синтезы фенолов.

2.2.8. Ароматические альдегиды и кетоны, их синтез, общие типы превращений: окисление, восстановление, замещение в ароматическое кольцо.

Альдегиды, их взаимодействие с аминами, спиртами (ацетали, диоксоланы как защитные группы), реакции Канниццаро, Перкина, конденсации с фенолами, бензолом и его гомологами, бензоиновая конденсация.

Коричный альдегид, его получение и свойства.

2.2.9. Ароматические карбоновые кислоты. Общие методы синтеза ароматических карбоновых кислот. Бензойная кислота, ее производные (хлористый бензоил, перекись бензоила, продукты замещения в ядре). Надбензойная кислота - окислительный агент. Перекиси ацилов как инициаторы радикальных реакций и полимеризации.

Коричная кислота, ее получение, свойства. Антраниловая кислота. Салициловая кислота: синтез по Колье-Шмидту, получение производных по гидроксилу и карбоксилу. Лекарственные препараты на основе салициловой кислоты.

Фталевая и терефталевая кислоты, их производные (фталеый ангидрид, фталид, фталимид, его применение в синтезе Габриэля). Полиэфирные волокна. Конденсация фталевого ангидрида с фенолами: фенолфталеин.

Влияние заместителей на константы диссоциации замещенных бензойных кислот.

3. Гетероциклические соединения

3.1. Природа ароматичности ненасыщенных гетероциклов, их классификация.

3.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Важнейшие методы синтеза, взаимные переходы (реакция Юрьева). Зависимость свойств от природы гетероатомов. Реакции гидрирования и окисления. Фуран. Пиррол. Тиофен.

Ориентация реакций электрофильного замещения в пятичленных гетероциклах.

3.3. Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Синтезы и свойства пиразола и имидазола. Понятие о тризолах и тетразолах. Гистидин.

3.4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин. Синтез простейших производных пиридина, их нахождение в природе. Электронное строение вещества. Реакции с алкилгалогенидами, комплексы с бромом, серным ангидридом. Электрофильное замещение в ядро пиридина (нитрование, сульфирование, бромирование). N-Окись пиридина, ее использование в синтезе. Нуклеофильные реакции пиридинов с амидом натрия (Чичибабин), едким кали, фениллитием.

Хинолин. Синтезы Скраупа и Дебнера – Миллера. Поведение в реакциях окисления, восстановления, нитрования, сульфирования.

3.5. Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидины и пурины, их роль в природе. Урацил, тимин, цитозин - компоненты нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК). Нуклеозиды и нуклеотиды - их роль в первичной структуре нуклеиновых кислот. Вторичная структура нуклеиновых кислот, представление о механизме передачи генетической информации.

Литература

1. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 2003. 605 с.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Мир, 2002.
3. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 2001. 768 с.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Мир, 1991.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. Т.1, 2.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990.

Руководитель ООП
д-р хим.н. профессор



Л.И. Ворончихина