

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

РЕКОМЕНДОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора института ИИХ УФИЦ РАН

руководителя УФИЦ РАН



А. И. Сабиров
« 20 » 2022 г.



В. Б. Мартыненко
« 20 » 2022 г.

ПРОГРАММА
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.3 Органическая химия

Программа составлена в соответствии с научной специальностью и отраслью науки, предусмотренными номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются учёные степени (утверждена Приказом Минобрнауки России от 24.02.2021 г. № 118).

Разработчики


_____ д-р хим. наук, доц. И.Р. Рамазанов

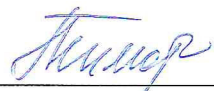

_____ д-р хим. наук, доц. Л.В. Парфенова


_____ д-р хим. наук, проф. Л.М. Халилов



_____ д-р хим. наук, проф. В.Р. Ахметова

Согласовано:

Заведующий отделом аспирантуры УФИЦ РАН


_____ /М.Ю. Тимофеева

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН


_____ /З.С. Кинзябаева

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
1.4.3-Органическая химия**

Введение

Настоящая программа базируется на основополагающих разделах органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза.

**I. Закономерности строения и
реакционного поведения органических соединений**

1. Химическая связь и строение органических веществ

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Атомные и молекулярные орбитали.

Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Стереоселективность и стереоспецифичность.

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

Энантиомерия. 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. Энантиомерная чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации.

2. Общие принципы реакционной способности

Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кисотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности.

Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри.

Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

Основные типы интермедиатов.

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.

Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию 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. Нитрены, их генерация, строение и свойства.

Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион- радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

3. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

Выбор оптимального пути синтеза. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп. Основные пути построения углеродного скелета. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, металлорганические соединения) в органическом синтезе.

Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

4. Основные типы органических реакций и их механизмы

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. Катализ переходными металлами.

Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения S_E1 , S_E2 , S_{Ei} Нуклеофильный катализ электрофильного замещения Электрофильное замещение других групп, кроме водорода.

Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании.

Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям C=C. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Стереохимия нуклеофильного присоединения. Правило Фелкина-Ана. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетаминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха).

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.

Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

Молекулярные реакции (*цис-транс*-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Согласованные реакции. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблюма. Кето-енольное равновесие. Основы фотохимии органических соединений.

5. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

Классификация гетероциклических соединений в зависимости от числа атомов, образующих гетероцикл, по числу и типу гетероатомов. Строение. Ароматичность. Квазиароматические и неароматические гетероциклы. Номенклатура.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль—Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индолл. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование.

6. Основы химии металлоорганических соединений с участием комплексов переходных металлов

Классификация и номенклатура металлоорганических соединений. Литий- и натрийорганические соединения. Магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра, Иоцича). Цинкорганические соединения. Аллюминийорганические соединения (АОС). Основные способы их получения и особенности строения.

Химические свойства металлоорганических соединений. Взаимодействие с водой, спиртами, аммиаком, первичными и вторичными аминами, амидами карбоновых кислот, меркаптанами. Окисление кислородом.

Присоединение реактивов Гриньяра к диоксиду углерода, оксосоединениям, нитрилам. Взаимодействие магнийорганических соединений с хлорангидридами карбоновых кислот, сложными эфирами, окисью этилена. Катализ переходными металлами. Реакция Кулинковича.

Реакция Реформатского. Каталитическое энантиоселективное присоединение цинкорганических производных по карбонильной группе.

Аллюминийорганический синтез. Гидро- и карбоаллюминирование олефинов и ацетиленов. Реакции АОС с функциональнозамещенными углеводородами.

7. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования, энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. 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.

Циклоалканы. 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. 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).

2. Алкены

Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолов (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. 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 Ad_E -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. *Цис*-гидроксилирование алкенов по Вагнеру и Криге. Аллильное галогенирование по Циглеру. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

3. 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, магнийорганических 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.

4. Алкадиены

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, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. *o*-хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса—Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов.

5. Спирты и простые эфиры

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.

Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

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: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О-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 металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. 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). Окисление кетонов надкислотами по Байеру—Виллигеру.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль).

7. 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 металлоорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира.

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру. 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, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном. 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.

Методы синтеза α,β -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина. Реакции присоединения по двойной связи.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

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.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Превращение сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование.

Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру.

9. Нитросоединения и амины

Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Андри). Восстановление в 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. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп).

Основная литература

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4 частях. М.: Лаборатория знаний, 2022.
2. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. М.: Лаборатория знаний, 2020.
3. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. М.: Лаборатория знаний, 2022, 1280 с.
4. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. М: Бином, 2012, 236 с.
5. Галочкин А.И., Ананьина И.В. Органическая химия. В 4 книгах. М.: Дрофа, 2010.
6. Джоуль Дж., Миллис К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004, 727 с
7. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином, 2009, 750 с.

8. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 1999, 768 с.
9. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990, 751 с.
10. Несмеянов А.Н. и др. Начала органической химии. В 2-х кн. М.: Химия, 1974.
11. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1987, 480 с.
12. Шабаров Ю.С. Органическая химия. В 2-х кн. М.: Химия, 1996.
13. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1998, 544 с.
14. Гинзбург О.Ф. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1982.
15. Шарп Дж. и др. Практикум по органической химии. /Пер. с англ. В.А. Павлова. М.: Мир, 1993, 240 с.
16. Беккер Х. и др. Органикум /Пер. с нем. Ивойловой Е.В. Т. 1,2. М.: Мир, 1992, 487 с.
17. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991, 558 с.

Дополнительная литература

1. Нельсон Д., Кокс М. Основы биохимии Ленинджера. В 3-х томах. М.: Лаборатория знаний, 2020.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М.: Лаборатория знаний, 2021, 1277 с.
3. Словохотов Ю.Л. Основы кристаллохимии. Издательство КДУ, 2021, 608 с.
4. Юровская М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений. М.: Лаборатория знаний, 2014, 208 с.
5. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность: в 2 т. М.: Лаборатория знаний, 2013.
6. Бердетт Дж. Химическая связь. М.: Бином, 2008, 245 с.
7. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы химической стереохимии. М.: Бином, 2007, 704 с.
8. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений. М.: Бином, 2014, 232 с.
9. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: Лаборатория знаний, 2021, 749 с.
10. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И., Зефилов И.С. Практикум по органической химии. М.: Бином, 2010, 568 с.
11. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бином, 2006, 455 с.
12. Терней А.Л. Современная органическая химия: в 2 т. /Пер. с англ. Карпейской Е.И., Верховцевой М.И. М.: Мир, 1981.
13. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. /Пер. с англ. Бунделя Ю.Г. М.: Мир, 1978, 842 с.
14. Матье Ж. и др. Курс теоретических основ органической химии. /Пер. с франц. Руденко Б.А. М.: Мир, 1975, 556 с.
15. Моррисон Р. и др. Органическая химия. /Пер. с англ. Демьянович В.М., Смита В.А. М.: Мир, 1974, 1132 с.
16. Джексон Р.А. Введение в изучение механизма органических реакций. /Пер. с англ. Лойма Н.М. М.: Химия, 1978, 192 с.
17. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. /Пер. с англ. Луценко Н.Г. М.: Химия, 1991, 447 с.
18. Шретер В. и др. Химия. /Пер. с нем. Молочко В.А., Крынкиной С.В. М.: Химия, 1989, 648 с.

19. Днепровский А.С. и др. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979.
20. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988, 464 с.
21. Кери Ф. и др. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981, 517 с.
22. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990, 560 с.
23. Реутов О. А Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1964, 700 с.
24. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999, 704 с.
25. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973, 717 с.
26. Аверина А.В. и др. Лабораторный практикум по органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 223 с.
27. Агрономов А.Е. и др. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974, 376 с.
28. Толстиков Г.А., Юрьев В.П. Алюминийорганический синтез. М.: Наука, 1979, 292 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по специальности 1.4.3-Органическая химия

1. Металлокомплексный катализ

Предмет металлокомплексного катализа, его роль в современной промышленности.

Основные понятия катализа комплексами переходных металлов. Кинетические и термодинамические аспекты гомогенного катализа. Свободная энергия как термодинамический критерий прохождения реакции. Энергия активации. Кинетическая сущность катализа. Основные термины катализа: активность, избирательность и селективность.

Комплексы переходных металлов. Особенности электронного строения переходных металлов. Способность к образованию связей. Классификация лигандов. Типы связей в металлокомплексах. Координация переходных металлов с олефинами, монооксидом углерода, фосфинами, аминами, и т. д. Реакционная способность и активация координированных частиц. Влияние лигандов на активность и селективность металлокомплексного катализатора, *транс*-эффект, электронный параметр, стерический параметр. Способность к изменению степени окисления и координационного числа.

Основные стадии каталитических процессов. Восстановление переходных металлов, типы восстановителей. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Диссоциация лигандов и лигандный обмен. Процесс внедрения, (β -элиминирования, σ - π -перегрупуировки, реакции координированных лигандов.

Понятие о каталитическом цикле. Основные стадии каталитического цикла. Создание координационной ненасыщенности. Правило «16 и 18 электронов» координация реагентов. Реакция между координированными молекулами. Регенерация исходных комплексов

Металлокомплексные катализаторы в органическом синтезе. Изомеризация ненасыщенных соединений. *Z-E*-изомеризация, миграция двойной связи. Катализаторы изомеризации.

Гидрирование. Гидрирование алкенов на комплексах переходных металлов на примере родиевого катализатора Уилкинсона. Механизм реакции. Сравнение родиевых, палладиевых и никелевых катализаторов.

Гидроформилирование. Открытие, условия реакции и катализаторы Реакция гидроформилирования на немодифицированных кобальтовых катализаторах. Механизм реакции. Распределение изомерных продуктов Правило Марковникова. Влияние электронных и стерических факторов.

Карбонилирование (реакция Ренне). Открытие, катализаторы, общая схема реакции. Карбонилирование этилена.

Окисление. Гомолитическое и гетеролитическое окисление. Их особенности и различия. Цепной свободнорадикальный механизм автоокисления. Эпоксидирование алкенов. Механизм эпоксидирования с участием молибденсодержащего катализатора. Окисление алкенов на палладиево-медном катализаторе (Ваккер-процесс). Открытие, механизм окисления. Варианты промышленного использования. Получение винилацетата.

Олигомеризация олефинов и диенов. Димеризация и тримеризация этилена на комплексах никеля и кобальта. Механизм и продукты ди- и тримеризации. Полимеризация

алкенов под действием катализаторов Циглера-Натта. Одноцентровый гомогенный катализ полимеризации алкенов в присутствии металлоценов и постметаллоценов. Полиэтилен. Полипропилен. Атактические, синдиотактические и изотактические полимеры.

Олигомеризация диенов. Циклоолигомеризация 1,3-диенов на никелевых катализаторах. Линейная димеризация на комплексах кобальта. Димеризация на системах, содержащих палладий (0). Содимеризация этилена и бутадиена.

Полимеризация диенов. Натуральный каучук. Пути создания синтетического каучука. Изомерные формы синтетического каучука. Структурная изомеризация. Геометрическая изомеризация.

Метатезис. Реакция метатезиса олефинов. Открытие, применение в промышленности. Каталитические системы для проведения метатезиса.

Каталитическое кросс-сочетание элементоорганических соединений с олефинами, ацетиленами и 1,3-диенами. Реакции Судзуки, Соногаширы, Негиши. Реакция Хека. Катализаторы. Теломеризация 1,3-диенов с водой, со спиртами, кислотами, катализаторы теломеризации. Каталитические реакции с участием малых молекул: N₂, CO₂, S₈, NH₃. Металлокомплексный катализ в химии непереходных металлов. Гидро-, карбо- и циклометаллирование алкенов, ацетиленов и диенов в присутствии комплексов переходных металлов.

Рекомендованная литература

Основная

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. Издательство: Лаборатория знаний, 2021, 749 с.
2. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бином, 2014, 172 с.
3. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: «Мир», 1973, 283 с.
4. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: «Мир», 1975, 272 с.
5. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: «Мир», 1983, 300 с.
6. Коллмен Д., Хигедас Л., Нортон Д., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. В 2-х т. М.: «Мир», 1989.
7. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: «Мир», 1983, 231 с.
8. Cornils B., Herrmann W.A. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
9. Heaton B. Mechanisms in Homogeneous Catalysis. A Spectroscopic Approach. Weinheim: WILEY-VCH, 2005, 388 p.
10. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts New Perspectives for the 21st Century. Chichester: John Wiley & Sons, 2004, 656 p.
11. Tsuji J. Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis. Chichester: John Wiley & Sons, 2000, 477 p.
12. Van Leeuwen P.W.N.M. Homogeneous Catalysis Understanding the Art. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, 407 p.

Дополнительная

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ Г. Координация и катализ. М.: «Мир», 1980, 421 с.
2. Фишер Э., Вернер Г. π-Комплексы металлов. М.: «Мир», 1968, 264 с.
3. Херберхольд М. π-Комплексы металлов. М.: «Мир», 1975, 449 с.
4. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: «Химия», 1978, 207 с.

5. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. М.: «Химия», 1989, 400 с.
6. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988, 285 с.

2. Физико-химические методы исследований органических соединений

Объекты спектральных исследований: химические системы. Основной объект спектральных исследований: *химическая система - молекула*. Определение химической системы с точки зрения общей теории систем. Элементы химических систем.

Химические подсистемы как молекулярные образования, совместимые с зеркальным отображением и несовместимые - ахиральные и хиральные подсистемы. Свойства химических систем. Задачи и цели физических методов.

Общее введение в спектроскопию. Виды спектроскопии. Типы излучений, порядок энергий, процессы взаимодействия с веществом. Взаимодействие химических систем с электромагнитным излучением. Физические системы.

Основы теории ЯМР. Магнитные свойства ядер, спин. Расщепление энергетических уровней в магнитном поле. Условие ядерного магнитного резонанса. Блок-схема спектрометра ЯМР. Непрерывный и импульсный методы ЯМР с преобразованием Фурье. Химический сдвиг в ЯМР. Природа химического сдвига. Закономерности химического сдвига ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C .

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Агрегатные состояния образцов: твердые тела, газы, жидкости. Обработка обзорных спектров ЯМР ^1H . Расшифровка спектров. Анализ спектров с помощью моделирующих и итерационных процедур. Обработка обзорных спектров ЯМР ^{13}C . Расшифровка спектров ЯМР ^{13}C .

Масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия. Физические основы метода. Способы ионизации органических веществ, масс-анализаторы, детекторы. Анализ органических соединений по масс-спектрам.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Явление ЭПР. Методика эксперимента ЭПР. Экспериментальные параметры. Блок-схема ЭПР спектрометра ЭПР: g-фактор и константы СТВ. Калибровка в спектре ЭПР.

ИК-спектроскопия. Инфракрасный спектр. Методика эксперимента инфракрасной спектроскопии и блок-схема спектрометра. Подготовка образца. Спектральные параметры инфракрасной спектроскопии. Характеристические полосы функциональных групп. Структурный анализ методом групп инфракрасной спектроскопии. Идентификация функциональных групп по характеристическим частотам.

УФ-спектроскопия. Типы электронных переходов. Спектральные характеристики электронных спектров. Взаимосвязь электронных спектров и структура органических соединений. Подготовка образца. Структурный анализ органических соединений по УФ-спектрам.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалльный РСА, порошковый метод.

Рекомендованная литература

Основная

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бином, 2011, 512 с.

2. Петрухин О.М., Кузнецова Л. Б. Химические методы анализа. М.: Лаборатория знаний, 2021, 467 с.
3. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015, 704 с.
4. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006, 683 с.
5. Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. John Wiley & Sons, 2002, 270 p.
6. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. М.: Высшая школа, 1984, 336 с.
7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 592 с.
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ПК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 264 с.