



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ



И. о. заместителя руководителя УФИЦ
РАН по научно-организационной работе

И.Ф. Шаяхметов

2023 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам аспирантуры – программам подготовки научных кадров в аспирантуре по научной специальности

1.4.3 Органическая химия

Программа вступительных испытаний
одобрена на заседании Ученого совета ИНК УФИЦ РАН
от «31» марта 2023 г. Протокол № 3

Уфа 2023

Общие указания

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.3 Органическая химия предназначена для лиц, желающих проходить обучение в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук.

В программе описываются порядок проведения вступительного испытания, критерии оценивания, приведен список вопросов программы.

Порядок проведения вступительных испытаний

Вступительное испытание проводится в форме экзамена на основе билетов. В каждом экзаменационном билете по 2 вопроса. Экзамен проходит в письменной форме. Подготовка к ответу составляет 1 академический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Задания оцениваются от 0 до 100 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

Критерии оценивания

Оценка поступающему выставляется в соответствии со следующими критериями.

Отлично (80-100 баллов)

Поступающий в аспирантуру уверенно владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их строгими и полными доказательствами, уверенно отвечает на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.

Хорошо (60-79 баллов)

Поступающий в аспирантуру владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их доказательствами, в которых допускает отдельные неточности. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

Удовлетворительно (20-59 баллов)

Поступающий в аспирантуру знаком с основным материалом программы, приводит формулировки теорем и других утверждений, но допускает некоторые неточности, сопровождает их доказательствами, в которых допускает погрешности, или описывает основную схему доказательств без указания деталей. Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.

Неудовлетворительно (менее 20 баллов)

Поступающий в аспирантуру не владеет основным материалом программы, не знаком с основными понятиями, не способен приводить формулировки теорем и других утверждений, не умеет доказывать теоремы и другие утверждения, не знает даже схемы доказательств. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

Список примерных экзаменационных вопросов

1. Заместительная номенклатура, ИЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, понятие родоначальной структуры, характеристических групп. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных, непредельных, ароматических радикалов. Старшинство функциональных групп.

2. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

3. Основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей.

4. Физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

5. Электронные эффекты заместителей (индуктивный, мезомерный), их влияние на устойчивость радикалов, карбокатионов и карбанионов. Способы изображения индуктивного и мезомерного эффектов. Резонансные структуры. Примеры групп с +I, -I, +M и -M эффектами.

6. Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная, скошенная конформации.

7. Асимметрический атом углерода. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации.

8. Принцип R,S-номенклатуры энантиомеров. Определение порядка старшинства заместителей у асимметрического атома углерода. Проекция Фишера. Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним

асимметрическим атомом углерода). Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезо-формы.

9. Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. *Цис-, транс-; Z-, E-* и *син-, анти-* номенклатура.

10. Алканы. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра).

11. Методы синтеза алкенов: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Реакции Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов.

12. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций. Стеро- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты.

13. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Восстановление алкинов до *цис-* и *транс-*алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов.

14. С_N-кислотность ацетилена, понятие о карбанионах. Ацетилениды натрия и меди, магнийорганические производные алкинов: их получение и использование в органическом синтезе. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

15. Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов. Реакция Дильса — Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе.

16. Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов. Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана.

17. Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Синтез соединений со средним и большим размером цикла (сложноэфирная и ацилоиновая конденсации).

18. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин).

19. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце.

20. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

21. Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики S_N1 , S_N2 реакций. Энергетический профиль реакций. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость S_N2 реакций. Принцип ЖМКО.

22. Реакции элиминирования, α - и β -элиминирование. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия элиминирования: *син*- и *анти*-элиминирование.

23. Реакции α -элиминирования. Генерирование карбенов. Карбены — частицы с двухкоординированным атомом углерода. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Понятие о карбеноидах. Взаимодействие карбеноидов с алкенами.

24. Литий- и магнийорганические соединения. Строение реактивов Гриньяра, равновесие с диалкилмагнием (уравнение Шленка). Литий- и магнийорганические соединения в синтезе углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот.

25. Одноатомные спирты. Методы получения: из алкенов, карбонильных соединений, галогеналканов, сложных эфиров и карбоновых кислот. Свойства спиртов. Спирты, как слабые O–H кислоты. Спирты, как основания Льюиса.

26. Механизмы S_N1 , S_N2 , и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки карбокатионов (ретропинаколиновая перегруппировка). Дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов — до кетонов.

27. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

28. Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость.

Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.

29. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислой и щелочной среде, механизм реакций. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой. Амннометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.

30. Строение карбоксильной группы и карбоксилатиона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

31. Строение карбамоильной группы. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов, перегруппировка оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов — лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировки Л. Гофмана, Т. Курциуса.

32. α,β -Непредельные кислоты. Методы синтеза: дегидратация β -оксикислот, реакция Кнёвенагеля, реакция Виттига, реакция Перкина, синтез коричных кислот. Реакции присоединения по двойной C=C-связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перкислотами по Вагнеру (KMnO₄).

33. Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензохинонов, антрахинона. Хиноны как диенофилы в реакциях Дильса–Альдера.

34. Нитроалканы. Методы синтеза из алкилгалогенидов, нитрование алканов по Коновалову. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, реакции нитроалканов с азотистой кислотой, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями, восстановление в амины. Таутомерия нитроалканов.

35. Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре.

36. Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена

диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород.

37. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль—Кнорр), взаимные переходы (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения.

38. Пиридин и хинолин. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Крауфу и Дебнеру — Миллеру. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами.

39. Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот.

40. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков. Понятие о ферментах и ферментативном катализе.

41. Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. α и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Конформации пиранозного цикла.

42. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов как особой формы циклических ацеталей. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов.

43. Окисление альдоз до альдоновых кислот, лактонизация альдоновых кислот. Исчерпывающее окисление моносахаридов йодной кислотой. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Синтез моносахаридов по Килиани — Фишеру и деградация по Волю — Руффу.

44. Спектры протонного магнитного резонанса. Природа, основные характеристики: химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность сигналов протонов; спин-спиновое взаимодействие. Спектроскопия ЯМР ^{13}C , мультиядерная спектроскопия. Одномерные и двумерные методы спектроскопии.

45. Масс-спектрометрия. Основные принципы, молекулярный ион, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

Литература для подготовки

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия. 1994. Т.1,2.
2. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1,2.
3. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 т. М.: Лаборатория знаний, 2020.
4. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии. М: Бином, 2012.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.; Мир, 1974.
6. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.Н. Начала органической химии. В 2-х кн. М.: Химия, 1974.
7. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
8. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.; Высш. шк., 1990.
9. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т.1,2.
10. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4 частях. М.: Лаборатория знаний, 2022.
11. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
12. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981.
13. Беккер Х. и др. Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 1,2.
14. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
15. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ПК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.

Программа вступительных испытаний в аспирантуру составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями и паспортом научной специальности 1.4.3 Органическая химия.

Программу вступительных испытаний по специальной дисциплине научной специальности 1.4.3 Органическая химия разработали:

Д-р хим. наук, доцент Парфенова Л.В.

Д-р хим. наук, доцент Рамазанов И.Р.