

Федеральное государственное учреждение
«Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук»

Принято на Ученом совете ЦФ РАН
Протокол № 2 от 08.04.2020 г.

«Утверждаю»
Директор

 О.А. Алексеева
« 08 »  2020 г.

ПРОГРАММА
кандидатского минимума
по дисциплине 02.00.03 «Органическая химия»

Направление подготовки: 04.06.01 — Химические науки

Форма обучения:
Очная

Квалификация
Исследователь. Преподаватель-исследователь

Москва
2020

I. Общие положения

Настоящая программа кандидатского минимума составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.03 - Органическая химия в соответствии с программой, разработанной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии (по органической химии) при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и Санкт-Петербургского государственного университета.

Помимо общих вопросов, которые представляют собой первую часть программы кандидатского экзамена, программа включает дополнительные вопросы, тематически соответствующие профилю обучения 02.00.03 «Органическая химия» на базе ЦФ РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

II. Содержание программы кандидатского экзамена

ПРОГРАММА-МИНИМУМ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ “ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

I. Химическая связь и строение органических соединений

1. Современные представления о природе химической связи

А. Основные принципы классической Бутлеровской теории и ее дополнение современными взглядами: электронные представления о природе связи (дублетно-октетная теория), типы связей - ионная, ковалентная, семиполярная, координационная. Теория электронных смещений и эффектов: индуктивный и мезомерный эффекты, статические и динамические эффекты. Разложение суммарных свойств молекулы на свойства отдельных связей по аддитивным схемам: энергии связей, полярность связей и групп. Экспериментальные характеристики связей: энергия диссоциации, длины, валентные углы, поляризуемость, дипольные моменты связей.

Б. Основные положения квантовой химии. Уравнение Шредингера. Атом водорода. Понятие об атомных и молекулярных орбиталях, сигма-пи-приближении, методе Хюккеля и более строгих методах расчета. Правила взаимодействия орбиталей (соответствие симметрии, интервал перекрывания, расщепление уровней). Орбитали метана, этана, бензола, циклопропана.

Соотношение классической и квантовой теорий. Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, учет частичной делокализации на примере сигма-пи-приближения). Метан: его описание в рамках локализованных и делокализованных связей.

Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Возмущения I и II порядков. Альтернантные и неальтернантные, четные и нечетные системы. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Общее уравнение теории ВМО и его применение к проблемам реакционной способности; зарядовый и орбитальный контроль.

В. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутадиен, их МО). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью, электронные концепции. Бензол, нафталин, azulen, ароматические гетероциклы, катионоидные и анионоидные ароматические системы (циклопентадиенил – анион, циклопропенилий- и циклогептатриенилий катионы). Арома-

тические металлоорганические системы (металлоцены). Мезоионные соединения (сидноны). Антиароматичность.

2. Стереохимия

А. Реальная геометрия органических молекул разных классов, типичные углы между связями. Взаимодействие несвязанных групп и атомов, Ван-дер-ваальсовы радиусы.

Б. Конформация. Вращение вокруг связей разных типов: барьеры, их типичные величины, симметрия барьера. Факторы, определяющие энергетическую выгодность различных конформеров (стерические, полярные, водородные связи). Влияние эффектов сопряжения на конформацию. Номенклатура конформеров.

Конформационное поведение этана, бутана, циклогексана и его моно- и дзамещенных. Угловое напряжение в циклических системах; другие типы напряжения. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия.

В. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стереоэлектронный контроль в различных типах реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Г. Пространственное строение непредельных и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойной связи. Номенклатура геометрических изомеров. Стереоизомерия алленов, диенов. Антропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.

Д. Энантиомерия. Понятие о конфигурации. Элементы симметрии молекулы. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в ЯМР-спектрах и в химических свойствах в хиральных и ахиральных средах. Номенклатура оптических антиподов. Асимметрические неуглеродные атомы (азот, кремний, сера, фосфор).

Е. Способы получения оптически активных веществ: расщепление рацематов, хроматографические методы, асимметрический синтез. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма.

II. **Общая теория реакций органических соединений.**

1. Общие принципы реакционной способности

Классификация реакций: по типу разрыва связей, по механизму. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата (постулат Хэммонда).

А. Теория переходного состояния. Гиперповерхность энергии, координата реакции и изменение энергии вдоль нее. Переходное состояние и интермедиат, промежуточные комплексы. Сложные многостадийные реакции. Свободная энергия активации, энталь-

пия и энтропия активизации. Кинетика простых реакций, методы экспериментального изучения кинетики и механизма реакций.

Б. Статический подход к проблеме реакционной способности. Оценка распределения электронной плотности на основе электронных эффектов и понятие о квантово-химических методах. Индексы реакционной способности.

В. Эмпирический подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий. Уравнения Гаммета и Тафта. Выводы о механизме на основании параметров корреляционного уравнения на примере различных типов реакций.

2. Кислоты и основания

Определение кислот и оснований в рамках теории электролитической диссоциации, по Бренстеду, по Льюису. Кислотно-основное равновесие. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотный и основной катализ. Кислоты Льюиса. “Сверхкислоты.” Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.

3. Сольватация

Процесс растворения и его физическая картина. Типы сольватации. Классификация растворителей. Процесс диссоциации растворенного вещества. Ионные пары различных типов, ионизация. Экспериментальные доказательства существования органических ионов и ионных пар. Влияние сольватации на протекание химических реакций в разных растворителях, на кислотно-основные равновесия. Кислотность и основность соединений в растворе и в газовой фазе. Краун-эфиры и их применение.

4. Основные типы промежуточных частиц

А. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворе (с помощью сверхкислот, образование при сольволизе тозилатов и галогенидов, дезаминировании) и в газовой фазе (масс-спектрометрия, ионы CH_3^+ и CH_5^+). Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных типов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Строение карбокатионов (спектры УФ и ПМР, геометрия), понятие о неклассических ионах на примере норборнилкатиона и фенониевого катиона. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах.

Б. Карбанионы. Кислотность СН-связей. Органические соединения щелочных металлов. Стабилизация карбанионного центра, влияние на нее различных типов сопряжения с функциональными группами, стерических факторов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.

Стабилизация анионов соседними ониевыми группами: сульфониевые, фосфониевые и сульфоксониевые илиды, их получение и характерные реакции.

В. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации дигалоккарбенов, метилена, кетоккарбенов. Синтетическое использование карбенов.

Изоэлектронные аналоги карбенов – нитрены, их генерация и главные свойства.

Г. Свободные радикалы. Методы их генерирования (термолиз, фотолиз, радиолиз). Электронное строение свободных радикалов. Принцип метода ЭПР (спектры типичных радикалов). Принцип метода химической поляризации ядер. Стабильные свободные радикалы, их типы. Типичные реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация.

Аутоокисление углеводородов, простых эфиров, альдегидов. Практическое значение этих процессов.

Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом заряда, их электронная структура, УФ-спектры; типичные примеры.

III. Основные типы реакций в органической химии и их механизмы

1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду

Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры субстрата, полярности и природы растворителя. Сольволиз, зависимость его скорости от природы уходящей группы. Относительные скорости сольволиза типовых структур. Анхимерное участие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.

2. Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре

Типовые механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода (замещение и отщепление - присоединение). Проблема винилкатиона. Сольволиз трифторметилсульфонатов.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре. Комплексы Мейзенгеймера. Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана).

Нуклеофильное замещение в гетероциклах (пиридин и пр.).

3. Электрофильное замещение у атома углерода

Типы механизмов замещения у насыщенного атома углерода: S_E2 , S_E1 . Проблема нуклеофильного катализа в электрофильном замещении. Типовые реакции. Влияние структуры и среды на ход реакций. Замещение у олефинового атома углерода. Электро-

фильное замещение в ароматическом кольце. Типовые механизмы (путь через пи- и сигма-комплексы, присоединение-отщепление). Создание электрофильных частиц, непосредственно реагирующих с субстратом. Ориентация: роль электронных и пространственных эффектов. Электрофильное замещение других групп (кроме водорода). Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола и в гетероциклах, их механизм и кинетика. Первичные и вторичные кинетические изотопные эффекты.

4. Реакции элиминирования

Механизмы гетеролитического элиминирования: E1, E2, их рассмотрение на конкретных типах реакций. Стереохимия, стереоэлектронные требования при E2 элиминировании. Зависимость скорости реакции и структуры получающихся продуктов от механизма.

Термическое син-элиминирование (разложение ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбоксилирование δ -кетокислот.

5. Присоединение по кратным C=C-связям

Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова, его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей). Присоединение к сопряженным системам.

Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Цианэтилирование.

6. Нуклеофильное присоединение к C=O-связям

Основные типы реакций: присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получения ацеталей. Конденсация альдегидов и кетонов, их механизм. Конденсация производных кислот.

7. Нуклеофильные перегруппировки

Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах: генерация интермедиата, классификация перегруппировок по типам структуры и реагента: перегруппировки пинаколиновая и ретропинаколиновая, Демьянова. Перегруппировка Вагнера-Майервейна (механизм, стереоэлектронные требования).

Перегруппировки с миграцией к атому азота: Гофмана, Курциуса, Бекмана. Реакция Байера-Виллигера.

8. Синхронные процессы

Правила Вудворда-Гоффмана. Понятие о корреляционных диаграммах молекулярных орбиталей и электронных состояний. Электроциклические реакции, сигматропные

перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание цикла. Циклоприсоединение, классификация, понятие о супра- и антраповерхностном протекании циклоприсоединения. Реакции [2+2] и [2+4] - циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

9. Двойственная реакционная способность и таутомерия

Соотношение этих понятий. Двойственная реакционная способность анионов. Енолят-анионы. Правило Корнблума: объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории граничных орбиталей и концепции ЖМКО, кинетический и термодинамический контроль. Примеры таутомерии. Кето-енольное равновесие. Другие виды прототропной и иной таутомерии. Металлотропия.

10. Основы фотохимии

Поглощение света веществом, синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций: диссоциация связей, [2+2]-циклоприсоединение, фотореакции карбонильных соединений.

IV. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений.

А. Стратегия органического синтеза. Выбор оптимального пути синтеза. Линейные и конвергентные схемы. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита и защитные группы.

Б. Типы углеродных скелетов и основные пути их построения: реакции конденсации, металлоорганический синтез, реакции теломеризации, циклизации, карбеновый синтез.

В. Характеристика химического, электронного и пространственного строения главных функциональных групп. Влияние углеродного скелета на свойства функций и влияние функций на свойства скелета. Взаимное влияние функций и отражение его в свойствах гетерофункциональных соединений. Основные пути перехода от одних функций к другим.

Г. Стере- и региоселективные реакции.

Д. Использование элементоорганических соединений в органическом синтезе (соединения фосфора, кремния, бора, меди, лития, магния).

Е. Принципы использования химических методов установления строения. Физические методы: ЯМР-, ЭПР-, масс-спектрометрия, дипольные моменты, ИК- и электронная спектроскопия. Физические основы методов, принципы их использования в органической химии и возможности каждого из методов.

Примечание

Конкретные примеры современного синтеза, а также применения химических и физико-химических методов установления строения к классам соединений должны быть освещены при ответе на вопросы из второй (специальной) части программы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н., "Начала органической химии", т. 1, 2, изд. Химия, М., 1974.
2. Марч Дж. "Органическая химия. Реакции, механизмы и структура." Углубленный курс для университетов и химических вузов." В 4-х томах. Пер. с англ. Т.1-4, 1988. 1820 с.
3. Березин Б.Д., Березин Д.Б. "Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов" изд. Высшая школа, М., 1999. 768 с.
4. Шабаров Ю.С. "Органическая химия" изд. Химия, М., 2002. 848 с.
5. Ногради М. "Стереоселективный синтез" пер. с англ., изд. Мир, М. 1989. 408 с

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ “ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”, СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ПРОФИЛЮ ЦФ РАН

ВВЕДЕНИЕ

Основные этапы развития супрамолекулярной химии и органической фотохимии. Место супрамолекулярной химии и органической фотохимии в ряду других химических наук и их значение в развитии современных высоких технологий.

I. Химия комплексов “гость-хозяин”

1. Синтез и свойства макроциклических соединений

Синтез циклических полиэфиров (бензо- и дибензокраун-эфиров). Фенилазакраун-эфиры, бензоазакраун-эфиры, бензотиакраун-эфиры. Синтез функциональных производных. Поданды и крипанды. Устойчивость комплексов в растворе. Концепция оптимального пространственного соответствия, комплементарность. Сферическое распознавание. Образование сэндвичевых комплексов. Распознавание ионов аммония. Гомо- и гетеротопные сорцепторы. Циклодекстрины. Каликсарены.

2. Применение краун-соединений

Применение краун-соединений в органическом синтезе. Применение в аналитической химии: экстракция, хроматография, мембранный транспорт. Краун-соединения как селективные хромогенные реагенты для определения ионов металлов.

II. Химия фотоактивных соединений

1. Синтез и свойства фотоактивных соединений

Классы фотохромных веществ и классификация первичных фотохимических реакций светочувствительных соединений. Фотохромные таутомерные системы. Реакции *транс-цис*- и *цис-транс*-изомеризации. Синтез и свойства стироловых красителей, азобензолов, стильбенов. Реакции фотоциклоприсоединения. Производные коричных кислот, антрацена. Фотохромные электроциклические реакции. Синтез и свойства спиропиранов и спирооксазинов, хроменов. Структурные особенности люминофоров.

2. Применение фотоактивных соединений

Фотохромные материалы. Фотофлуоресцентные системы. Системы записи и хранения информации. Оптические отбеливатели. Флуоресцентные краски. Сцинтилляторы. Применение в аналитической химии.

III. Молекулярные и супрамолекулярные фоточувствительные устройства

Молекулярные и супрамолекулярные фотонные устройства. Преобразование света и устройства передачи энергии. Фотоиндуцированный перенос электрона в супрамолекулярных устройствах. Фотопереключаемые устройства. Фотопереключаемые устройства на основе краунсодержащих стироловых красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М., *“Супрамолекулярная химия”*, изд. Наука, Новосибирск, 1998.
2. Громов С. П., *“Фотохромизм молекулярных и супрамолекулярных систем”*, изд. МФТИ, М., 2002.
3. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л., *“Супрамолекулярная химия”*, т. 1, 2, изд. Академкнига, М., 2007.