

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В**  
**АСПИРАНТУРУ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ**  
**02.00.03- Органическая химия**

Програма одобрена на заседании  
кафедры общей и  
фармацевтической химии

Протокол № 6 от 1марта 2017г.

Заведующийкафедрой

А.А. Манукян, докт. мед. наук, профессор

\_\_\_\_\_  
*Подпись*

\_\_\_\_\_  
*И.О.Ф, ученая степень, звание*

Разработчик программы

Г.Г. Данагулян, д.х.н, проф., чл-корр. НАН РА

\_\_\_\_\_  
*Подпись*

\_\_\_\_\_  
*И.О.Ф, ученая степень, звание*

Ереван-2017

# ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

## в аспирантуру по специальности

### 02.00.03- Органическая химия

Целью приема и обучения в аспирантуре по специальности “Органическая химия” является подготовка преподавателей и научных работников высшей квалификации, имеющих навыки чтения лекции по органической и биоорганической химии, проведения на современном уровне соответствующих научных исследований, включая экспериментальные, имеющих как теоретическое, так и прикладное значение.

Обучение в аспирантуре заканчивается подготовкой кандидатской диссертации на актуальную тему по указанной специальности и сдачей кандидатского экзамена(кандидатского минимума).

#### **Основной целью и задачами курса является:**

Получение теоретических и практических знаний по органической химии для решения вопросов, связанных с синтезом новых органических веществ, изучением их свойств и превращений, практическими навыками ведения химического эксперимента в органической лаборатории, реализации целей поставленных в научной теме перед аспирантом.

- использование знаний по номенклатуре органических соединений для написания правильных формул и уравнений превращений органических соединений, пользования справочной и научной литературой по органической химии.
- прогнозирование свойств соединений на основе их строения.
- на основе современных научных достижений формирование системных знаний относительно закономерностей химического поведения органических соединений.

#### **Специалист (аспирант) по завершении учебы в аспирантуре должен знать:**

- Основы строения органических соединений: теорию строения и виды структурной и пространственной изомерии; электронное строение атома углерода и атомов-органогенов во взаимосвязи с их взаимным влиянием в молекуле; принципы стабилизации молекул, а также строение и свойства радикальных и ионных частиц на электронном уровне; теории кислотности и основности органических соединений; электронные механизмы и схемы написания важнейших химических реакций, включая те из них, которые исследовались им в кандидатской диссертации.
- Важнейшие функциональные классы органических соединений, их типичные и специфические химические свойства и электронные механизмы соответствующих реакций.
- Строение и основные химические свойства групп биологически значимых органических соединений - участников процессов жизнедеятельности (гетерофункциональных карбоновых кислот, метаболитов, биогенных полимеров, включая белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, а также липиды.
- Строение и основные химические свойства групп соединений растительного и животного происхождения - терпенов, стероидов, алкалоидов и их синтетических аналогов.
- Строение, физические и химические свойства биополимеров.
- Информационные возможности современных физико-химических методов исследования: спектральных (УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопия), хроматографических (ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ), масс-спектро-фотометрического метода и границы их использования в анализе и идентификации органических соединений.
- Общие правила и порядок работы в химической лаборатории. Правила техники безопасности.

#### **Специалист (аспирант) должен уметь:**

1. Определять принадлежность соединений к определенным классам и группам на основе классификационных признаков; составлять формулы по названию и давать название по структурной формуле в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК.
2. Изображать структурные и стереохимические формулы соединений, определять виды стереоизомеров.
3. Определять характер распределения электронной плотности в статическом состоянии с учетом действия индуктивных и мезомерных эффектов и выявлять наличие в молекуле электрофильных и/или нуклеофильных реакционных центров.
4. Описывать механизмы электрофильного и нуклеофильного присоединения и замещения, а также элиминирования, альдольной и сложноэфирной конденсаций в общем виде и применительно к конкретным реакциям.
5. Представлять в общем виде и для конкретных соединений химическую основу (суть) кето-енольной, лактим-лактамой и кольчато-цепной таутомерии.
6. Составлять оптимальные пути синтеза заданных органических соединений и выбирать рациональные подходы к идентификации с помощью комплекса физико-химических методов. Выделять, очищать и идентифицировать синтезированные вещества.
7. Экспериментально определять наличие определённых видов функциональных групп и специфических фрагментов в молекуле с помощью качественных реакций.
8. Ставить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, составлять отчеты и рефераты по работе, пользоваться справочным материалом.
9. Самостоятельно работать с химической литературой: вести поиск, в том числе и в Интернете, а также в других базах данных, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач, работать с табличным и графическим материалом.

**Специалист должен иметь навыки и владеть:**

- знаниями по номенклатуре, изомерии и строению органических веществ и зависимости свойств от природы функциональной группы, электронного и пространственного строения органического вещества;
- приемам техники работ в органической лаборатории;
- методами поиска необходимой учебной и научной информации.

**Специалист должен иметь представление:**

1. О специфической информативности хроматографических (ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ) и спектральных (УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопия) методов в применении их для идентификации и анализа органических соединений.
2. О роли стереохимического строения органических соединений в проявлении биологической активности.
3. Об основных путях биогенеза природных биологически значимых веществ.

## **Раздел I.**

### **Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений**

#### **1. Химическая связь и строение органических соединений**

Современные представления о природе химической связи. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.

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

Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Номенклатура оптических антиподов. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

## 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.

Межфазный катализ. Краун-эфиры. 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. 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 полидентные 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. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

## 3. 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. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения  $S_E1$ ,  $S_E2$ ,  $S_Ei$ . Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования  $E1$  и  $E2$ . Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при  $E2$ -элиминировании. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям  $C=C$ . Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила, 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. 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 кетиминам 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.

Молекулярные реакции (*цис-транс*-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда—Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перациклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения, 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблума. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

## **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. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериевый обмен и галогенирование).

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. 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.

### **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-диолюв (Кори, Уинтер).

Реакции алкенов: электрофильное присоединение. Процессы, сопутствующие  $Ad_E$ -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции.

Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу. Аллильное галогенирование по Циглеру.

Полимеры.

### **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, магниорганических 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.

### **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. Ретро-реакция Дильса—Альдера. Полимеризация. Каучуки.

## 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). Дегидратация и окисление первичных и вторичных спиртов. Фенолы. Получение и свойства. Фенолформальдегидные смолы. Полимеризация и сополимеризация.

Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Пинаколиновая перегруппировка.

Методы синтеза простых эфиров. 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. Ацилирование и формилирование аренов.

Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов.

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 металлорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера—Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру—Виллигеру.

$\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Эпоксидирование  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования.

Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений.

## 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 металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундликкеру.

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, металлорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов.

Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера). 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. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование

карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры  $\alpha$ -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

Методы синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). 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. Восстановление нитро-группы в различных условиях.

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

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Превращение сульфогруппы.

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

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 (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

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.

### **10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений**

Классификация гетероциклов. Ароматичность пяти- и шестичленных гетероциклических систем. Фуран, пиррол, тиофен, пиридин, индол, пиримидин.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер).

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. N-окси пиридина и хинолина. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

### **Вопросы к вступительным экзаменам в аспирантуру в 2017 г.**

1. Современные представления о природе химической связи.
2. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии.
3. Гибридизация атомов углерода и азота.
4. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.
5. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров.
6. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность.

7. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.
8. Основные типы интермедиатов. Карбениевые ионы (карбокатионы). Карбанионы и  $\text{CN-}$  кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов.
9. Методы синтеза алканов: гидрирование непредельных углеводородов, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.
10. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов.
11. Циклоалканы и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов.
12. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи.
13. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы  $\text{S}_{\text{N}}1$  и  $\text{S}_{\text{N}}2$ .
14. Методы синтеза алкенов. Правило Зайцева.
15. Элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов, галогенов из дигалогеналканов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), восстановление алкинов.
16. Реакции алкенов: электрофильное присоединение. Правило Марковникова.
17. Геометрическая изомерия. Радикальные реакции алкенов: особенности присоединения бромистого водорода по Хараши.
18. Гомологический ряд алкинов. Изомерия, номенклатура, химические свойства алкинов.
19. Алкины. Методы синтеза алкинов.
20. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров).
21. Реакции ацетиленидов натрия и меди, магниорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).
22. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение.
23. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами.
24. Сходство и различие химических свойств алкенов и алкинов.
25. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение.
26. Алкадиены. Методы синтеза 1,3-диенов.
27. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение.
28. Полимеризация. Каучуки.
29. Присоединение к сопряженным системам.
30. Реакция Дильса—Альдера и ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы.
31. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений.
32. Ароматическое электрофильное замещение.
33. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.
34. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения  $\text{S}_{\text{E}}1$ ,  $\text{S}_{\text{E}}2$ .
35. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Сульфирование.
36. Замещение в ароматическом кольце.
37. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.
38. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования.
39. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции.
40. Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах.
41. Спирты, номенклатура, классификация, изомерия.



42. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов.
43. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила).
44. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.
45. Нуклеофильное присоединение по кратным связям C=C. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции.
46. Дегидратация и окисление первичных и вторичных спиртов.
47. Фенолы. Получение и свойства.
48. Спирты – изомерия, получение. Внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация спиртов.
49. Методы синтеза простых эфиров. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.
50. Методы получения альдегидов и кетонов. Ацилирование и формилирование ароматов.
51. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Енамины.
52. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы.
53. Альдольно-кратоновая конденсация альдегидов и кетонов.
54. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель).
55. Аминометилование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация.
56. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов.
57. Окисление альдегидов, реагенты окисления.
58. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями.
59.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль).
60. Енолизация альдегидов и кетонов.
61. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтез на основе малонowego эфира.
62. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов.
63. Малоновая кислота: синтез с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная конденсация.
64. Сложные эфиры  $\alpha$ -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.
65. Реакции присоединения по двойной связи  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбоновых кислот.
66. Методы синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот).
67. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), Перегруппировки Гофмана и Курциуса.
68. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана).
69. Гетероциклические соединения. Классификация гетероциклов.
70. Ароматичность пяти- и шестичленных гетероциклических систем.
71. Фуран, пиррол, тиофен, индол.
72. Ароматичность пиридина, хинолина, пиримидина.
73. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.
74. Полимеры. Каучуки.

75. Сопряженные системы. Сопряженное присоединение к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам.
76. Диены и диенофилы. Реакция Дильса—Альдера.
77. Двухосновные кислоты. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование циклов).
78. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.
79. Полимеризация и сополимеризация.
80. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений.

### Основная литература

1. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. «Органическая химия. Основной курс» /Под ред. Тюкавкиной Н.А., 2-е изд. - М.: «Дрофа», 2003 . - 639 с.
2. Основы органической химии- М.А. Юровская, А.В. Куркин. “Бином”, Москва, 2010
3. Марч Дж. Органическая химия, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
4. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
6. Тюкавкина Н.А, Бауков Ю.И. – Биоорганическая химия: учебник М.: Изд-во Дрофа, 2009.
7. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. /Под ред. Тюкавкиной Н.А. Авторы: Артемьева Н.Н., Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Селиванова И.А., Тюкавкина Н.А., 3-е изд.- М. «Дрофа», 2003. - 383 с.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
9. Джоуль Дж., Миллс К.- Химия гетероциклических соединений -.Изд. “Мир”,Москва, 2004
10. Химия ароматических гетероциклических соединений - М.А. Юровская. “Бином”, Лаборатория знаний, Москва, 2015.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
12. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
13. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
14. Артеменко А., Тикунова И., Ануфриев Е., Практикум по органической химии. Изд. Высш.школа, М., 2002.
15. Общая органическая химия. Т. 1-12, Москва, “Химия”, 1986.
16. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1,2. М., "Мир" 1981 год.
17. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. Т. 1,2. М., “Высшая школа”, 1981 год.
18. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М., “Мир”, 1975.
19. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М., “Московский университет”, 1975 г.
20. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.
21. Органикум. Практикум по органической химии, т. 1-2, М. Мир, 1979.

Составитель:  
 профессор кафедры общей и  
 фармацевтической химии РАУ,  
 д.х.н., член-корреспондент НАН РА

Данагулян Г. Г.