

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА
ГООУ ВПО РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ) УНИВЕРСИТЕТ

Институт Биомедицины и Фармации
Кафедра общей и фармацевтической химии

Вопросы кандидатского минимума по специальности

02.00.03- «Органическая химия »

Утверждено кафедрой
Общей и фармацевтической химии

Протокол № 6 от 10.02.2021 г.

зав. кафедрой общей и фармацевтической
химией



Григорян А.М.

Ереван-2021

Перечень вопросов к экзаменам кандидатского минимума:

1. Современные электронные представления о природе химической связи.
2. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота.
3. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.
4. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Антиароматичность.
5. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп.
6. Классификация типов реакций.
7. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов.
8. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность.
9. Механизмы S_N1 и S_N2 нуклеофильного замещения в алифатическом ряду.
10. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.
11. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных факторов и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.
12. Амбидентные и полидентные анионы.
13. Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции.
14. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.
15. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Комплексы *Мейзенгеймера*. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. *Кин*-замещение.
16. Механизмы замещения S_E1 , S_E2 , S_Ei . Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций.
17. Замещение в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. *Ипсо*-замещение.
18. Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$.
19. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов.
20. 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.

21. Присоединение к карбонилсодержащим соединениям оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Реакция *Анри*.
22. Енолизация альдегидов и кетонов. Метод ЯМР в его определении. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных.
23. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка *Демьянова*. Перегруппировка *Вагнера—Мейервейна*. Перегруппировки с миграцией к атому азота (*Гофмана*, *Курциуса*, *Бекмана*). Реакция *Байера—Виллигера*.
24. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций.
25. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Рентгеноструктурный анализ.
26. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, электрофорез.
27. Гидрирование непредельных углеводородов, электролиз солей карбоновых кислот (*Кольбе*), восстановление карбонильных соединений.
28. Реакции алканов. Галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг.
29. Методы синтеза и строение циклоалканов. Типы напряжения в циклоалканах, их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, аксиальные и экваториальные связи.
30. Элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (*Гофман*), Реакция *Виттига* как региоспецифический метод синтеза алкенов.
31. Реакции алкенов. Электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие *AdE*-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции.
32. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по *Харашу*. Аллильное галогенирование по *Циглеру*.
33. Методы синтеза алкинов. Отщепление галогеноводородов. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магниорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (*Фаворский*, *Ренне*).
34. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (*Кучеров*) алкинов. Ацетиленалленовая изомеризация.

35. Методы синтеза 1,3-диенов.
36. Реакции 1,3-диенов, галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция *Дильса—Альдера* алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. Катализ в реакции *Дильса—Альдера*. Стереохимия реакции.
37. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, оксимы и нитрозосоединения. Металлотропия.
38. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция *Дильса—Альдера*.
39. Методы синтеза одноатомных спиртов. Получение спиртов из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.
40. Реакции одноатомных спиртов. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов.
41. Двухатомные спирты. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.
42. Методы получения альдегидов и кетонов. Получение из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.
43. Реакции альдегидов и кетонов. Присоединение к альдегидам и кетонам 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*.
43. 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*).
44. Бензоиновая конденсация. Конденсация альдегидов с нитроалканами (*Анри*). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции *Клемменсена* *Кижнера—Вольфа*. Окисление альдегидов. Окисление кетонов надкислотами по *Байеру—Виллигеру*.
45. Методы получения α,β -непредельных альдегидов и кетонов и реакции 1,2- и 1,4-присоединения цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β -

непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам (*Михаэль*).

46. Методы синтеза карбоновых кислот. Окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

47. Реакции карбоновых кислот, синтез галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

48. Реакции производных карбоновых кислот. Восстановление галогенангидридов до альдегидов по *Розенмунду* комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция *Арндта-Эйстерта*).

49. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция *Михаэля*, конденсации с альдегидами (*Кневенагель-Дебнер*). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации.

50. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакциях *Реформатского*. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

51. Методы синтеза и свойства α,β -непредельных карбоновых кислот. Дегидратация гидроксикислот, реакции *Кневенагеля*, *Виттига*, *Перкина* (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодолактонизация α,β -непредельных карбоновых кислот.

52. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

53. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Восстановление нитрогруппы в различных условиях.

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

55. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Сульфирование фенола и нафталина. Превращение сульфогруппы.

56. Алкилирование аренов по *Фриделю-Крафтсу*. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов.

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

58. Нитросоединения и амины. Алкилирование аммиака и аминов по *Гофману*, фталимида калия (*Габриэль*), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки *Гофмана* и *Курциуса*.
59. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (*Пааль—Кнорр*). Синтез пирролов по *Кнорру* по *Ганчу*.
60. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование.
61. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (*Фишер*). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.
62. 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 Дебнеру—Миллеру*.
63. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. *N*-Оксиды пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования.
64. 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.
65. Пиримидин, синтез и строение. Таутомерия в ряду азинов на примере производных пиримидина.
66. Нуклеофильные реакции в ряду пиримидина – реакции замещения и рециклизации.
67. Ароматичность и правило Хюккеля. Гетероароматические системы. π -избыточность и π -дефицитность.
68. π -Избыточные гетарены. Электрофильное замещение в ряду π -избыточных гетаренов.
69. Классификация и номенклатура гетероциклов.
70. Перегруппировки Димрота
71. π -Амфотерность азолов на примере пиразола и имидазола. Таутомерия имидазола и пиразола.

Основная литература

- Ингольд К. *Теоретические основы органической химии*. М.: Мир, 1973.
- Марч Дж. *Органическая химия*, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
- Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия*. Ч. 1-4. М.: Бином, 2007.
- Кери Ф., Сандберг Р. *Углубленный курс органической химии*. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
- Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс*. М.: Химия, 2000.
- Джилкрист Т.Л. *Химия гетероциклических соединений*. М.: Мир, 1996.
- Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
- Потапов В.М. *Стереохимия*. М.: Химия, 1988.
- Титце Л., Айхер Т. *Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории*. М.: Мир, 1999.
- Органикум: Практикум по органической химии* / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.
- ДжоульДж., МиллсК. *Химия гетероциклических соединений*. Изд. "Мир", Москва, 2004
- ЮровскаяМ.А., КуркинаА.В. *Основы органической химии*. "Бином", Москва, 2010
- Пожарский А. Ф. *Теоретические основы химии гетероциклов*. М., "Химия", 1985.
- ЮровскаяМ.А. *Химия ароматических гетероциклических соединений*. "Бином", Москва, Лаборатория знаний. 2015.