

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА

ГОУ ВПО РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ)  
УНИВЕРСИТЕТ

Институт Биомедицины и Фармации  
Кафедра Общей и фармацевтической химии

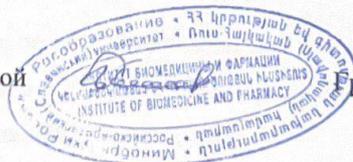
ВОПРОСЫ КАНДИДАТСКОГО МИНИМУМА ПО  
СПЕЦИАЛЬНОСТИ

02.00.03 (Р.00.03) - «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Утверждено кафедрой Общей и фармацевтической химии

Протокол № 7 от 17.02.2023 г.

Зав. кафедрой общей и фармацевтической  
химии



Григорян А.М.

Ереван-2023

**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. *Инсо*-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, металлорганических 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, магнийорганических 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 металлорганических 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*). Аминометиление альдегидов и кетонов (*Манних*).
44. Бензоиновая конденсация. Конденсация альдегидов с нитроалканами (*Анри*). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов. Дезоксигенирование альдегидов и

кетонів: реакції *Клемменсена* *Кижнера—Вольфа*. Окислення альдегідів. Окислення кетонів надкислотами по *Байеру—Виллигеру*.

45. Методи отримання  $\alpha,\beta$ -непредельних альдегідів і кетонів і реакції 1,2- і 1,4-присоединения цианистого водорода, галогеноводородов. Епоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонів. Сопряженное присоединение енолятов і енамінів к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегідам і кетонам (*Михаэль*).

46. Методи синтезу карбоновых кислот. Окисление первичных спиртов і альдегідів, алкенов, алкінов, алкілбензолов, гидролиз нитрилов і других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

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

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

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

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

51. Методи синтезу і свойства  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот. Дегидратация гидроксикислот, реакції *Кневенагеля*, *Виттига*, *Перкина* (синтез коричных кислот). Реакції присоединения по двойной связи. Бром- і иодолактонизация  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот.

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

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

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

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

56. Алкилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов.
57. Ацилирование ароматических соединений. 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 азидов на примере производных пиримидина.
66. Нуклеофильные реакции в ряду пиримидина – реакции замещения и рециклизации.
67. Ароматичность и правило Хюккеля. Гетероароматические системы.  $\pi$ -избыточность и  $\pi$ -дефицитность.
68.  $\pi$ -Избыточные гетарены. Электрофильное замещение в ряду  $\pi$ -избыточных гетаренов.
69. Классификация и номенклатура гетероциклов.

70. Перегруппировки Димрота

71.  $\pi$ -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.

Джилкрест 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.

Джоуль Дж., Миллс К. *Химия гетероциклических соединений*. Изд. "Мир", Москва, 2004

Юровская М.А., Куркина А.В. *Основы органической химии*. "Бином", Москва, 2010

Пожарский А. Ф. *Теоретические основы химии гетероциклов*. М., "Химия", 1985.

Юровская М.А. *Химия ароматических гетероциклических соединений*. "Бином", Москва, Лаборатория знаний. 2015.