

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА  
Г О У В П О Р О С С И Й С К О - А Р М Я Н С К И Й У Н И В Е Р С И Т Е Т

Составлена в соответствии с федеральными  
Государственными требованиями к структуре  
основной профессиональной образовательной  
программы послевузовского профессионального  
образования (аспирантура)

Институт: Биомедицины и фармации  
Кафедра: Общей и фармацевтической химии



Учебная программа подготовки аспиранта и соискателя  
ДИСЦИПЛИНА: 2.1.7

Теоретические основы органической химии

наименование дисциплины (модуля) по учебному плану подготовки аспиранта

1.4.3.  
-Шифр

Органическая химия

наименование научной специальности

Программа одобрена на заседании  
кафедры

протокол № 12 от 13.07. 2023 г.

Утверждена Ученым Советом ИБМиФ

протокол № 12 от 18.07. 2023 г.

Заведующий кафедрой

Подпись

к.х.н., доцент, Григорян А.М.  
И.О.Ф, ученая степень, звание

Разработчик программы

Подпись

д.х.н., профессор, член корр. НАН РА Данагулян Г.Г.  
И.О.Ф, ученая степень, звание

Ереван 2023г.

## **Общие положения**

Настоящая рабочая программа обязательной дисциплины (модуля) **«Теоретические основы органической химии»** образовательной программы послевузовского профессионального образования (ООП ППО) ориентирована на аспирантов университета, уже прослушавших общие и специальные курсы по химии, в том числе и органической химии. Программа дисциплины **«Теоретические основы органической химии»** является составной частью программы-минимума аспирантов, обучающихся по специальности 02.00.03. - “Органическая химия” и необходима для подготовки к сдаче кандидатского минимума по спецпредмету “Органическая химия”.

### **1. Цели изучения дисциплины (модуля)**

Целью изучения дисциплины **«Теоретические основы органической химии»** является углубление знаний у аспирантов и будущих преподавателей и научных работников высшей квалификации в области теоретических основ органической химии, реакционной способности органических соединений, с учетом их электронного строения, геометрической структуры, влияния природы реагента и среды на направление превращения, а также знаний типов химических реакций, с целью их последующего применения на практике.

Задачи дисциплины заключаются в изучении:

- электронного строения различных классов органических веществ;
- современных представлений о природе химической связи и типах связей в органической химии.
- типов химических реакций, в зависимости от природы реагента;
- основных методов получения различных классов веществ;
- связи между электронным строением химическими свойствами субстратов;

### **Место дисциплины в структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура)**

Дисциплина **«Теоретические основы органической химии»** занимает свое - важное место в ряду других химических дисциплин и является связующим звеном между химическими и биологическими, а также медицинскими и фармацевтическими дисциплинами.

## 2. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля)

Аспирант должен

**-знать:**

- об электронном строении различных классов органических веществ,
- современные электронные представления о природе химической связи и типах связей в органической химии,
- о  $\pi$ -избыточных,  $\pi$ -дефицитных и  $\pi$ -амфотерных соединениях,
- типах химических реакций в органической химии,
- о таутомерии и изомерии,
- о нуклеофильных и электрофильных реакциях замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировках органических соединений,
- об основных положениях квантовой химии, атомных и молекулярных орбиталях (АО и МО), приближение МО-ЛКАО, методе МОХюккеля.

**- уметь:**

- классифицировать органические соединения по их строению и свойствам;
- объяснять свойства соединений в соответствии с типом заместителей и их расположением в молекуле;
- классифицировать типы химических реакций в органической химии;
- классифицировать нуклеофильные, электрофильные и радикальные реакции в зависимости от реагента и строения органических соединений;
- писать схемы реакций органических веществ и делать предположения о механизме превращения.

**- Владеть:**

- знаниями в области теоретической органической химии;
- умением объяснять химические свойства, проявляемые различными  $\pi$ -избыточными,  $\pi$ -дефицитными и  $\pi$ -амфотерными соединениями;
- знаниями о нуклеофильных и электрофильных реакциях замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировках органических соединений;
- знаниями об именных реакциях органических веществ.

## 3. Объем дисциплины (модуля) и количество учебных часов

Вид учебной работы	Кол-во зачетных единиц*/уч.часов
Аудиторные занятия	22/0.72
Лекции (минимальный объем теоретических знаний)	8
Семинар	
Практические занятия	18
Другие виды учебной работы (авторский курс, учитывающий результаты исследований научных школ Университета, в т.ч. региональных)	
Формы текущего контроля успеваемости аспирантов	
Внеаудиторные занятия:	10/0.28
Самостоятельная работа аспиранта	10
<b>ИТОГО</b>	<b>36/1</b>
Вид итогового контроля	Составляющая экзамена кандидатского минимума <b>зачет</b>

#### 4. Содержание дисциплины (модуля)

##### 4.1. Содержание лекционных занятий

№ п/п	Содержание	Кол-во уч.часов
1	Современные электронные представления о природе химической связи. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.	1
2	Ароматичность и правило Хюккеля. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Антиароматичность.	1
3	Пространственное строение органических молекул. Факторы, определяющие энергию конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах.	1
4	Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов.	1
5	Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов. Теория переходного состояния.	1

6	Основные типы интермедиатов. Карбениевые ионы (карбокатионы). Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных факторов и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Амбидентные и полидентные анионы. Свободные радикалы и ион-радикалы.	1
7	Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S <sub>N</sub> 1 и S <sub>N</sub> 2. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода ( <i>викариозное</i> замещение). Комплексы <i>Мейзенхеймера</i> . Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. <i>Кине</i> -замещение, S <sub>N</sub> H-замещение атома водорода, S <sub>N</sub> ANRORC-замещение.	1
8	Механизмы замещения S <sub>E</sub> 1, S <sub>E</sub> 2, S <sub>E</sub> i. Электрофильное замещение (нитрование, алкилирование, ацилирование, галогенирование, сульфирование).	0.5
9	Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера—Виллигера.	0.5
Всего:		8

#### 4.2. Практические занятия

№ п/п	Содержание	Кол-во уч. часов
1	Концепция ароматичности и антиароматичности. Типы ароматических соединений.	2
2	Геометрическая и оптическая изомерия. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Диастереомеры.	2
3	Карбанионы и СН-кислоты и их химические превращения.	2
4	Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S <sub>N</sub> 1 и S <sub>N</sub> 2. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Комплексы <i>Мейзенхеймера</i> . Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. <i>Кине</i> -замещение, S <sub>N</sub> H-замещение атома водорода, S <sub>N</sub> ANRORC-замещение.	2
5	Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Перегруппировки в ряду ароматических и гетероароматических веществ.	2
6	Таутомерия. Амбидентные и полидентные анионы. Металлотропия.	4
7	Именные реакции в органической химии.	4
Всего:		18

#### 4.3. Самостоятельная работа аспиранта

№ п/п	Виды самостоятельной работы	Кол-во уч. часов
1	Подготовка к семинару по типам связей в органической химии, о резонансе (сопряжении) и концепции ароматичности.	2
2	Подготовка по теме стереохимия, геометрическая и оптическая изомерия.	2
3	Повторение тем по классификации реакций по типу реагента: карбокатионы, карбанионы и СН-кислоты, свободные радикалы и ион-	2

	радикалы.	
4	Подготовка по темам “механизмы $S_N1$ и $S_N2$ , $S_E1$ , $S_E2$ , $S_Ei$ ”. Типы реакций замещения. Комплексы <i>Мейзенхеймера</i> . Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. <i>Кине</i> -замещение, $S_NH$ -замещение атома водорода, $S_NANRORC$ -замещение.	2
5	Подготовка к семинару по перегруппировкам	1
6	Подготовка по типам именных реакций в органической химии.	1
Всего:		10

## 5. Перечень контрольных мероприятий и вопросы к экзаменам кандидатского минимума

Итоговая аттестация аспиранта включает сдачу кандидатских экзаменов и представление диссертации в Диссертационный совет. Порядок проведения кандидатских экзаменов включает в кандидатский экзамен по научной специальности дополнительные разделы, обусловленные спецификой научной специальности. Билеты кандидатского экзамена по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук должны охватывать разделы Специальной дисциплины отрасли науки и научной специальности (ОД.А.) и Дисциплины научной специальности по выбору аспиранта (ОДН.А.).

*Перечень вопросов к экзамену 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. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали (АО и МО). Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля.
5. Теория возмущений МО. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей.
6. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Антиароматичность.
7. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы.
8. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров.

9. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений. Номенклатура конформеров.
10. Связь конформации и реакционной способности. Стереоселективность и стереоспецифичность.
11. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.
12. Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы.
13. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности.
14. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.
15. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.
16. Теория переходного состояния. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций.
17. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий *Гиббса*. Уравнения *Гаммета* и *Тафта*. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.
18. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО); его обоснование на основе теории возмущений МО.
19. Кислоты *Бренстеда* и *Льюиса*. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности.
20. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций.
21. Кислотность и основность в газовой фазе. Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность.
22. Межфазный катализ. Краун-эфиры - катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

23. Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах.
24. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных факторов и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки.
25. Амбидентные и полидентные анионы.
26. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе.
27. Нитрены, их генерация, строение и свойства.
28. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы метода ЭПР.
29. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.
30. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ , смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.
31. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.
32. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (*викариозное* замещение). Комплексы *Мейзенхеймера*. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. *Кине*-замещение.
33. Механизмы замещения  $S_E1$ ,  $S_E2$ ,  $S_Ei$ . Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций.
34. 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.



35. Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое *син*-элиминирование.
36. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов.
37. 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.
38. Присоединение к карбонилсодержащим соединениям оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Реакция *Анри*. Кислотный и основной катализ присоединения.
39. Нуклеофильное присоединение к альдимидам и кетимидам и к карбоний-иммониевым ионам (реакция *Манниха*).
40. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка *Демьянова*. Перегруппировка *Вагнера—Мейервейна*. Перегруппировки с миграцией к атому азота (*Гофмана*, *Курциуса*, *Бекмана*). Реакция *Байера—Виллигера*.
41. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций.
42. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила *Вудворда—Гофмана*. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции [2+2] и [2+4]-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.
43. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило *Корнблюма*. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

## 6. Образовательные технологии

В процессе обучения применяются следующие образовательные технологии:

1. Сопровождение лекций показом визуального материала.
2. Проведение лекций с использованием интерактивных методов обучения.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)**

Учебно-методические и библиотечно-информационные ресурсы обеспечивают учебный процесс и гарантируют качественное освоение аспирантом образовательной программы. Университет располагает обширной библиотекой, включающей научно-экономическую литературу, научные журналы и труды научно-практических конференций по основополагающим проблемам науки и практики управления.

### **7.1. 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.: Бинوم, 2007.

Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс*. М.: Химия, 2000.

Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Потапов В.М. *Стереохимия*. М.: Химия, 1988.

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

### **7.2. Дополнительная литература**

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

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

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

### **7.3. Интернет-ресурсы**

Сайты химических факультетов ведущих российских, европейских и американских университетов.

## **8. Материально-техническое обеспечение**

Учебные лаборатории, технические средства, используемые для нормального усвоения дисциплины, вычислительная техника, проектор, компьютерная аудитория.