

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

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
П.С. Аветисян
«11» 11.06.2024г., протокол N 12

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 № 8 от 31.05 2024 г.

Утверждена Ученым Советом ИБМиФ

протокол № 12 от 11.06 2024 г.

Заведующий кафедрой

к.х.н., доцент, Григорян А.М.

И.О.Ф., ученая степень, звание

Разработчик программы

д.х.н., профессор, член корр. НАН РА Данагулян Г.Г.

И.О.Ф., ученая степень, звание

Ереван 2024г.

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 π -избыточных, π -дефицитных и π -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 π -избыточными, π -дефицитными и π -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
ИТОГО	36/1
Вид итогового контроля	Составляющая экзамена кандидатского минимума зачет

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 _N 1 и S _N 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 _N H-замещение атома водорода, S _N ANRORC-замещение.	1
8	Механизмы замещения S _E 1, S _E 2, S _E 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 _N 1 и S _N 2. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Комплексы <i>Мейзенхеймера</i> . Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. <i>Кине</i> -замещение, S _N H-замещение атома водорода, S _N 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 *Гамметта* 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.