

Приложение 3
Утверждено приказом ФИЦ КазНЦ РАН
от 12.03.2021 № 8-А

Рекомендовано к утверждению
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
17 февраля 2021, протокол № 1

ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА

Уровень высшего образования
Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АЛГАЕВА НАТАЛИЯ ЭДУАРДОВНА

Направленность подготовки
Органическая химия (02.00.03)

Научно-квалификационная работа на тему: *«Перегруппировки пиразин-2-онов и их конденсированных аналогов в синтезе гетарилимидазол(он)ов фармацевтического значения»*

Научный руководитель:
Мамедов Вахид Абдулла оглы
доктор химических наук, профессор

Рецензент программы:
Газизов Альмир Сабирович, д.х.н.

1. Перечень вопросов, выносимых на государственный экзамен

Билет 1

1. 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. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.
2. Перегруппировка хиноксалинонов в бензимидазол(он)ы под действием N,N - и N,C -нуклеофильных реагентов. Перегруппировка Мамедова, тип 1 и тип 2.

Билет 2

1. 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.
2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол, имидазол.

Билет 3

1. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (α -галогенциклоалканоны).
2. Пиридиновый атом азота (основность, взаимное влияние гетероатомов, влияние заместителей, место протонирования, влияние растворителя, алкилирование, арилирование, N -ацилирование, окисление).

Билет 4

1. 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-диолов (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов.

2. Факторы, влияющие на реакционную способность гетероциклов по отношению к электрофилам. Общие закономерности реакции основных типов гетероароматических систем с электрофилами.

Билет 5

1. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.
2. Относительная π -избыточность и π -дефицитность основных типов гетероароматических систем.

Билет 6

1. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).
2. Реакционная способность гетероатомов. Пиррольный атом азота (основность, NH-кислотность, алкилирование, арилирование, ацилирование, реакции с непредельными соединениями).

Билет 7

1. 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).
2. Факторы, влияющие на реакционную способность гетероциклов по отношению к нуклеофилам.

Билет 8

1. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.
2. Типы гетероатомов и гетероароматических структур. Гибридное и валентное состояние атомов азота в аммиаке, пирроле и пиридине.

Билет 9

1. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

2. Синтез и свойства хиноксалин(он)ов и их азааналогов.

Билет 10

1. 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. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).
2. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование.

**2. Перечень рекомендуемой литературы для подготовки к
государственному экзамену**

1. Joule J.A., Mills K. Heterocyclic Chemistry. – 5th ed. – Blackwell publishing, 2010, 720 p.
2. Katritzky A.R., Pozharskii A.F. Handbook of heterocycles chemistry. – 2nd ed. – Pergamon. Amsterdam·New York·Oxford, 2000, 734 p.
3. Mamedov V.A. Quinoxalines: Synthesis, Reactions, Mechanisms and Structure, 1st ed. 2016, 437 p. 591 illus., 546 illus. in color, Springer International Publishing Switzerland 2016. ISBN: 978-331929773-6; 978-331929771-2.
4. Mamedov V.A., Zhukova N.A. *Progress in quinoxaline synthesis (Part I)*. Progress in Heterocyclic Chemistry, Eds.: Gribble, G.W.; Joule, J.A. Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2012, 24(2), 55-88.
5. Mamedov V.A., Zhukova N.A. *Progress in Quinoxaline Synthesis (Part II)*. Progress in Heterocyclic Chemistry, Eds.: Gribble, G. W.; Joule, J. A. Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2013, 25(1), 1-45.
6. Smith M., March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure. – 7th Edition. – John Wiley & Sons, 2013, 2080 p.
7. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия: Учебник для вузов. – Кн. 1: Основной курс. – М.: Дрофа, 2002, 640 с.
8. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия: учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 2009. – 544 с.
9. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии / пер. с англ. Бредихин А.А. и др. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 703 с.

10. Реутов О.А. Органическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": В 4-х частях. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. - 4 т.
11. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. В 2-х томах. - М.: Мир, 1978
12. Смит В. А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, 750 с.
13. Смит В.А. и др. Основы современного органического синтеза. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009 (или 2014) - 750 с.
14. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. - М.: Мир, 1981.
15. Юровская М.А. Химия ароматических гетероциклических соединений: учебное пособие / М.А. Юровская. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 208 с.