

## **TƏSDİQ EDİRƏM**

**Azərbaycan Respublikasının Prezidenti  
yanında Ali Attestasiya Komissiyasının sədri**

\_\_\_\_\_ **prof. Famil Mustafayev**

**“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020-ci il**

**2306.01- Üzvi kimya ixtisası üzrə doktorluq imtahanının**

## **PROQRAMI**

**Bakı-2020**

## Giriş

Üzvi kimyanın əsas inkişaf mərhələləri. Üzvi kimyanın digər təbiət elmləri arasında yeri və müasir cəmiyyətin inkişafında rolu. Respublikada üzvi sintez sənayesinin inkişafının vəziyyəti.

### 1. Kimyəvi rabitə. Üzvi birləşmələrin quruluşu

#### 1.1. Atomun xassələri

Atomun xassələri: atomun radiusu, ionlaşma enerjisi və ya ionlaşma potensialı, ionlaşma enerjisinə təsir edən amillər, elektrona hərislik, elektromənfilik. Mallikenə görə elektromənfilik. Atomların oksidləşdiricilik və reduksiyaedicilik xassəsi. İkinci dövrilik. Valentlik, koordinasiya ədədi və oksidləşmə dərəcəsi. Elektromüsbət və elektromənfi atomlar.

Atom orbitalları, onların elektronlarla dolma prinsipi. Hibridləşmə.  $sp$ -,  $sp^2$ - və  $sp^3$ -hibridləşmələri. Hibridləşmənin xarakterini müəyyən edən amillər.

#### 1.2. Kimyəvi rabitə

Kimyəvi rabitənin quruluşu haqqında elektron təsəvvürləri (dubət-oktet nəzəriyyəsi). Kimyəvi rabitə haqqında klassik və müasir nəzəriyyələr. Valent rabitələri nəzəriyyəsi. Kimyəvi rabitənin növləri: hidrogen rabitəsi, ion rabitəsi, kovalent rabitə. Orbitallar və kimyəvi rabitələr. Kovalent kimyəvi rabitə nəzəriyyəsinin əsasları. Molekulun polyarlaşması. Sahə effekti. Koordinasiya rabitəsi. Semipolyar rabitə. Koordinasiya rabitəsi haqqında nəzəriyyələr. Verner nəzəriyyəsi və onun əsas müddəaları. Kovalent kimyəvi rabitənin xüsusiyyətləri: rabitənin uzunluğu, polyarlığı, polyarlaşma qabiliyyəti, istiqamətliliyi və enerjisi.  $\sigma$ -rabitəsinin təbiəti.  $\sigma$ -rabitəsi və molekulun həndəsi quruluşu. İkiqat rabitənin təbiəti,  $\pi$ -rabitəsi. Üçqat rabitənin təbiəti. Komplekslər ( $\sigma$ ,  $\pi$  və yükün köçürülməsi ilə). Valent rabitələri nəzəriyyəsinin kompleks birləşmələrə tətbiqi. Rabitənin enerjisi, valent bucaqları və ona təsir edən amillər.

#### 1.3. Üzvi birləşmələrin turşu-əsas xassələri

Üzvi birləşmələrin turşu-əsas xassələri, onlara təsir edən amillər. Çox zəif turşu və əsaslar. Brensted-Louri və Lyüis tərəfindən verilən təyinatlar. Brenstedə görə turşular və əsaslar. Lyüisə görə turşular və əsaslar.

"Sərt" və "mülayim" turşu və əsaslar. Pirsonun fikirləri. "Sərt" və "mülayim" turşu və əsas prinsipinin üzvi kimyada yeri və izahı. Bu anlayışın reaksiya istiqamətinin araşdırılmasında istifadə edilməsi. C–H, N–H və O–H turşuluq.

#### 1.4. Molekulyar orbitallar

Molekulyar orbitallar: əlaqələndirən, əlaqələndirməyən və dağıdıcı orbitallar. Təkqat, ikiqat, üçqat karbon-karbon rabitələrinin və karbonil qrupunun orbitalları. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsi və əsas müddəaları. Molekulyar orbitalların qurulması. Rutanın fikirləri. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsində atom orbitallarının xətti kombinasiyası üsulu. Molekulyar orbitallar metodu ilə maqnit xassələrinin və iki atomlu yüklü hissəciklərin mümkün olmasının izahı (NO, H<sub>2</sub>, CO, He<sub>2</sub> və s.) VR və MOM-un müqayisəsi.

#### 1.5. Stereokimyanın əsas müddəaları

Müxtəlif sinif üzvi molekulların quruluşu, əlaqələr arasında müxtəlif tip bucaqlar. Bir-birilə əlaqəsiz atom və qrupların qarşılıqlı təsiri, Van-Der-Vaals radiusları. Konformasiya. Müxtəlif tip əlaqələr üzrə fıranma: maniyələr, onların müxtəlifliyi, maniyənin simmetriyası. Müxtəlif konformerlərin enerji əlverişliliyini müəyyən edən amillər (sterik, polyar, hidrogen əlaqələri). Qoşulma effektlərinin konformasiya təsiri. Konformerlərin nomenklaturası.

Etanın, butanın, tsikloheksanın və onun mono- və diəvəzli törəmələrinin konformasion davranışı (hərəkət tərzii); tsiklik sistemlərdə bucaq və digər növ gərginliklər. Transannulyar qarşılıqlı təsir.

Konformasiyanın reaksiya qabiliyyəti ilə əlaqəsi. Müxtəlif tip reaksiyalarda sterik və stereoelektron nəzarət.

Doymamış və dien sistemlərin fəza quruluşu. İkiqat rabitə ətrafında fırlanma baryeri. Həndəsi izomerlərin nomenklaturası. Dienlərin konformasiyası. Atopizomerlik, konformasiya və konfigurasiya nisbi anlayışları.

Enantiomerlik. Konfigurasiya haqqında anlayış. Molekulun simmetriya elementləri. Assimmetriklik və xiralıq.

## **2. Üzvi birləşmələrin reaksiyalarının ümumi nəzəriyyəsi**

### **2.1. Reaksiya qabiliyyətinin ümumi prinsipləri**

Rabitələrin qırılma növünə və mexanizminə görə reaksiyaların təsnifatı. Keçid halının və intermediatın quruluş müvafiqliyi prinsipi (Xemmond postulatı).

Keçid halı nəzəriyyəsi. Enerjinin hipersəthiliyi, reaksiya koordinatı və koordinat boyu enerjinin dəyişməsi. Keçid halı və intermediat, aralıq komplekslər. Çoxmərhələli mürəkkəb reaksiyalar. Sərbəst aktivləşmə enerjisi, entropiya aktivliyi. Sadə reaksiyaların kinetikası, kinetikanın və reaksiya mexanizminin öyrənilməsinin təcrübi üsulları.

Reaksiya qabiliyyəti probleminə statik yanaşma. Elektron effektləri əsasında elektron sıxlığı paylanmasının qiymətləndirilməsi və kvant-kimyəvi üsullar haqqında anlayış.

Reaksiya qabiliyyətinə empirik yanaşma: korrelyasiya tənlikləri, sərbəst enerjinin xətilik prinsipi. Qammet və Taft tənlikləri. Müxtəlif tip reaksiyalar misalında korrelyasiya tənlikləri parametrləri əsasında mexanizm haqqında nəticələr.

### **2.2. Solvatlaşma**

Həllolma prosesi və onun fiziki mənzərəsi. Solvatlaşmanın növləri. Həllədicinin təsnifatı. Həllolan maddənin dissosiasiya prosesi. Müxtəlif növ ion cütləri. İonlaşma. Müxtəlif həllədicilərdə solvatlaşmanın kimyəvi reaksiyanın və turşu-əsas tarazlığın təsiri. Məhlulda və qaz fazada birləşmələrin turşu və əsaslığı. Kraun efirləri və onların tətbiqi.

### **2.3. Aralıq aktiv hissəciklər**

Aralıq aktiv hissəciklər: karbkationlar, karbanionlar və enolyat anionlar, sərbəst radikallar. Sərbəst radikalların alınması. Elektronların delokallaşması. Aralıq aktiv hissəciklərin quruluşu, onların davamlılığının quruluşdan asılılığı. Karbanionların və karbkationların sabitləşməsi üsulları.

### **2.4. Karbenlər kimyası**

Karbenlər haqqında məlumat. Karbenlərin quruluşu və üzvi sintezdə istifadə edilməsi. Karbenin sinqlet və triplet forması. Sinqlet formanın elektrofil xassəsi. Triplet formanın metilen biradikalla oxşarlığı. Sinqlet formanın reaksiya qabiliyyəti: karbon-karbon və karbon-hidrogen rabitələrinə daxil olma, ikiqat rabitəyə birləşmə.

### **2.5. Molekulun kimyəvi quruluşu və reaksiya qabiliyyəti**

Molekulun kimyəvi quruluşu və reaksiya qabiliyyəti haqqında təsəvvürlər. Molekulun reaksiya qabiliyyətini təyin edən amillər: elektronların paylanması və mütəhərrikliyi.

## 2.6. Üzvi birləşmələrdə elektron effekləri

Üzvi birləşmələrdə elektron effekləri və onların yaranma səbəbləri. Molekulda elektron paylanması-sürüşməsinin mahiyyəti.

İnduksiya effektləri (+J<sub>s</sub>, -J<sub>s</sub>). İnduksiya effektlərinin yaranma mexanizmi və səciyyəvi xüsusiyyətləri.

Mezomer (+M, -M) və elektromer (+E, -E) effektlər. Onların yaranma mexanizmi və səciyyəvi xüsusiyyətləri. Mezomer halı.

Konyugə və hiperkonyugə (σ, π-qoşulma, Natan-Beker effekti) effektləri. Onların yaranma mexanizmi və səciyyəvi xüsusiyyətləri.

Klassik və kvant kimyasında qoşulma haqqında anlayış (allil sistemi, butadien, onların MO).

Aromatiklik, reaksiya qabiliyyəti, elektron konsepsiyası ilə əlaqəli kimyəvi anlayış. Benzol, naftalin, azulen, aromatik heterotsikllər, kationid və anionid aromatik sistemlər. Aromatik metalüzvi sistemlər (metallotsenlər). Qeyri - və antiaromatiklik.

## 2.7. Rezonanslıq konsepsiyası

Rezonanslıq və onun şərtləri. Polinqin tədqiqatları. Benzol molekulunun xətti kombinasiyasının hesablanması. Rezonanslıq enerjisi. Rezonanslıq nəzəriyyəsi və onun əsas müddələri. Mezomerlik konsepsiyası. İnqoldun tədqiqatları. Rezonanslıqın üzvi birləşmənin reaksiya qabiliyyətinə təsiri.

## 3. Üzvi reaksiyaların növləri və mexanizmi

### 3.1. Alifatik sırada nukleofil əvəzlənmə

Doymuş karbon atomunda nukleofil əvəzlənmə reaksiyaları.

Monomolekulyar əvəzlənmə (S<sub>N</sub>1). Monomolekulyar əvəzlənmənin mexanizmi və stereokimyası. Reaksiyanın sürət və seçiciliyinə təsir edən amillər və reaksiyanın energetik profili.

Bimolekulyar əvəzlənmə (S<sub>N</sub>2). Bimolekulyar əvəzlənmənin mexanizmi və stereokimyası. Reaksiyanın sürət və seçiciliyinə təsir edən amillər.

İkiqat rabitə yanında və aromatik nüvədə nukleofil əvəzlənmə: sp<sup>2</sup>-hibrid karbon atomu yanında (əvəzlənmə və ayrılma-birləşmə).

Valden çevrilmələri və onun şəraiti.

### 3.2. Alifatik sırada elektrofil əvəzlənmə

Karbon atomu yanında elektrofil əvəzlənmə: S<sub>E</sub>1 və S<sub>E</sub>2 mexanizmlər. Doymamış karbon atomu yanında əvəzlənmə..

### 3.3. Eliminləşmə reaksiyaları

Eliminləşmə (qopma) reaksiyaları. Zaytsev və Hofman qaydası. Eliminləşmə reaksiyalarının stereokimyası. Əsasın və çıxan qrupun təbiətinin qopmanın istiqamətinə təsiri.

Monomolekulyar eliminləşmə (E<sub>1</sub>). Monomolekulyar eliminləşmə reaksiyasının mexanizmi. Reaksiyanın sürət və istiqamətinə təsir edən amillər.

Bimolekulyar eliminləşmə (E<sub>2</sub>). Bimolekulyar eliminləşmə reaksiyasının mexanizmi. Reaksiyanın sürət və istiqamətinə təsir edən amillər.

### 3.4. Doymamış rabitələrə birləşmə reaksiyaları

Doymamış rabitələrə birləşmə. Elektrofil birləşmə: zəif və qüvvətli elektrofillər, birləşmənin stereokimyası, mexanizmi, regioseçiciliyi (Markovnikov qaydası), onların klassik

baxımdan və hüddud orbitallar nəzəriyyəsinə görə izahı. Qoşulmuş sistemlərə birləşmə.

İkiqat və üçqat karbon-karbon rabitələrinə elektrofil, nukleofil və radikal birləşmə reaksiyaları. Elektrofil, nukleofil və radikal birləşmə reaksiyalarının mexanizmi. Reaksiyanın sürətinə təsir edən amillər.

Karbonil qrupunun  $>C=O$  rabitəsinə polyar agentlərin təsiri ilə karbonil qrupuna nukleofil birləşmə reaksiyaları və onların mexanizmi. Reaksiyanın sürətinə təsir edən amillər. Tipik reaksiyalar: əsasların, psevdoturşuların, metalüzvi birləşmələrin birləşməsi. Birləşmənin turşu-əsas katalizi. Aldehid və ketonların enollaşması.

Nukleofil birləşmə, onun mexanizmi, Mixael reaksiyası, sianetilləşmə.

### **3.5. Peritsiklik və elektrotsiklik reaksiyalar**

Peritsiklik reaksiyalar. Elektrotsiklik reaksiyalar, təşəbbüsçü (qızdırılma və işıqlandırma) iştirakında gedən reaksiyalar. Dils-Alder reaksiyaları, reaksiya gedişinin molekulyar orbitallar üsulu əsasında araşdırılması.

### **3.6. Aromatik birləşmələr**

Aromatik birləşmələr. Aromatiklik və onun şərtləri. Aromatik xarakter. Antiaromatik birləşmələr. Qeyri-benzoid aromatik birləşmələr. Benzolun quruluşu və Kekulenin tədqiqatları. Aromatik həlqədə olan əvəzləyicilər və onların növləri. Kondensləşmiş və kondensləşməmiş bir neçə benzol nüvəli aromatik karbohidrogenlər. Benzol, naftalin, antrasen və fenantrenin aromatikliyi, onların səciyyəvi reaksiyaları.

### **3.7. Aromatik nüvədə əvəzlənmə reaksiyaları**

Aromatik nüvədə əvəzlənmə reaksiyaları və onların əhəmiyyəti.

Aromatik nüvədə elektrofil əvəzlənmə: reaksiyanın iki mərhələdə getməsinin və sulfolaşma reaksiyasının dönərliyinin təsdiqi (izotop effekti). Keçid halları və  $\sigma$ -komplekslər. Əvəzlənmənin sürət və istiqamətinə təsir edən amillər.

Aromatik nüvədə nukleofil əvəzlənmə, onun doymuş karbon atomu yanında nukleofil əvəzlənmədən fərqi. Meyzenqeymer kompleksi. Aromatik nüvədə karbon atomu ilə əlaqəli halogenin nukleofil əvəzlənməsinin iki mexanizmi. Əvəzlənmənin halogen atomunun təbiətindən asılılığı. Benzil- və allilhalogenidlərdə nukleofil əvəzlənmə.

### **3.8. Nukleofil qruplaşmalar**

Kabkation intermediatlarda qruplaşmalar: intermediatın əmələ gəlməsi, quruluşun və reagentin növlərinə görə qruplaşmanın təsnifatı: pinakolin, retropinakolin və Demyanov qruplaşmaları. Vaqner-Mayerveyn qruplaşması (mexanizm, stereoelektron tələbatlar).

Azot atomuna yerdəyişmə (miqrasiya) ilə qruplaşmalar: Hofman, Kursius, Bekman, Vayer-Villiqer reaksiyası.

Tsiklobirləşmə. Təsnifatı, tsiklobirləşmənin supra- və antrasəthi getməsi haqqında anlayış. (2+2)- və (2+4)- tsiklobirləşmə. 1,3-Dipolyar tsiklobirləşmə.

## **4. Müasir üzvi sintezin prinsipləri və üzvi birləşmələrin quruluşunun təyini**

Karbon skletinin növləri və onların düzülüşünün əsas yolları: kondensləşmə reaksiyası, metalüzvi sintez, telomerləşmə tsiklləşmə, karben sintezi.

Əsas funksional qrupların kimyəvi, elektron və fəza quruluşlarının xüsusiyyəti. Funksional qruplar. Bir funksional qrupdan digərlərinə keçidin əsas yolları.

Quruluşun müəyyən edilməsində kimyəvi üsullardan istifadənin prinsipləri. NMR-, EPR-, mass-spektroskopiya, dipol momentləri, İQ-və elektron spektroskopiya. Üsulların fiziki əsasları, onların üzvi kimyada istifadə prinsipləri.

### **Əsas ədəbiyyat**

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, т. 1. М.: Химия, 1969, 663 с.
2. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, т. 2. М.: Химия, 1974, 854 с.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Химия, 1974, 1132 с.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. т 1, 2. М.: Химия, 1994, 368 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1984, 392 с.
6. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988, 463 с.
7. Роберес Дж., Кассерио М. Основы органической химии, т. 1. М.: Мир, 1968, 592 с.
8. Роберес Дж., Кассерио М. Основы органической химии, т. 2. М.: Мир, 1968, 550 с.
9. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990, 751 с.
10. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975, 554 с.

### **Əlavə ədəbiyyat**

1. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. М.: Издательство Московского Университета, 1964, 697 с.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, 1054 с.
3. Темникова Т.И. Курс теоретические основы органической химии. Л.: Мир, 1968, 1008 с.
4. Məhərrəmov A.M., Məhərrəmov M.N. Üzvi kimya (ali məktəblər üçün dərslik). Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006, 538 s.
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991
6. Марч Дж. Органическая химия. М.: Химия, 1991.
7. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. М.: Химия, 1979.
8. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1,2.
9. Беккер Г. Введение в электронную теорию органической химии. М.: Мир, 1965.
10. Райд К. Курс физической и органической химии. М.: Мир, 1972.

**Sumqayıt Dövlət Universitetinin Kimya və biologiya fakültəsinin Elmi Şurasının 22.01.2020-ci il tarixli iclasının (protokol № 05) qərarı ilə təsdiq üçün tövsiyə olunmuşdur.**