



Программа аспирантуры
научная специальность
1.4.3 Органическая химия

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

ОДОБРЕНО:

Руководитель программы аспирантуры

_____ Т.П. Кустова
(подпись)

29 августа 2024 г.

Рабочая программа дисциплины

Органическая химия

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Научная специальность:	1.4.3 Органическая химия
Направленность образовательной программы:	
Срок освоения образовательной программы и форма обучения:	4 года (очная форма)

Иваново



1. Цели освоения дисциплины:

изучить основные разделы современной органической химии, включая теоретические проблемы строения и реакционной способности органических соединений, методы синтеза основных классов органических веществ, аналитические методы контроля и идентификации химических соединений, информационно-поисковые системы в органической химии, технику экспериментальных исследований и экологические аспекты органического синтеза.

2. Место дисциплины в структуре ОП

Дисциплина «Органическая химия» относится к дисциплинам, направленным на подготовку к сдаче кандидатских экзаменов. Знания, умения и опыт деятельности обучающегося, приобретенные в ходе освоения этой дисциплины, будут необходимы для успешного выполнения научно-исследовательской работы по теме диссертации и обсуждения результатов выполненных исследований.

Для освоения данной дисциплины обучающийся должен:

Знать: основы органической химии уровня специалитета/магистратуры.

Уметь: работать с учебной и научной литературой в предметном поле органической химии; выполнять эксперимент по анализу органических соединений на стандартном лабораторном оборудовании.

Владеть: опытом экспериментального изучения органических соединений разных классов; иметь навыки продуктивной работы с научными периодическими изданиями.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Знать: основные понятия теоретической органической химии, краткие исторические сведения, место органической химии среди других наук, значение и сферы применения основных классов органических соединений; механизмы реакций, изучаемых в соответствии с программой курса, номенклатуру основных классов органических соединений, принципы классификации органических соединений, химические свойства и способы получения различных классов органических соединений, методы решения задач; основные методы выделения и очистки органических соединений, приборы и оборудование, необходимые для проведения синтезов в лабораторных условиях, аналитические приемы при работе с органическими веществами, методы идентификации органических соединений.

Уметь: обосновано проводить поиск схемы синтеза в химической литературе, выбрать схему синтеза, выделения и очистки органического соединения, подготовить и безопасно провести химический эксперимент по изучению свойств и идентификации различных классов органических веществ, использовать знание химических свойств органических соединений различных классов для установления связи между ними, описывать свойства органических соединений, используя знание свойств их функциональных группы, составлять схемы и уравнения химических реакций для веществ разных классов, осуществлять на практике безопасный анализ и идентификацию органических веществ, обосновывать применение органических веществ в промышленности и народном хозяйстве, проводить исследования в соответствии с профессиональными компетенциями, проводить обработку результатов эксперимента и оценивать их в сравнении с литературными данными.

Иметь: практический опыт органического синтеза и применения физико-химических методов анализа органических соединений, опыт применения терминологии теоретической органической химии и способность осмысленно оперировать понятиями субстрат-реагент; стабильность-нестабильность, жесткие – мягкие кислоты и основания, энергетический профиль химического процесса, скорость определяющая (лимитирующая) стадия, кинетический изотопный эффект, инверсия механизма реакции, первичный солевой эффект, оптическая активность и ее инверсия,



рацемизация и другими при анализе и описании механизмов органических реакций, опыт безопасной работы в лаборатории органической химии.

4. Объем и содержание дисциплины

Объем дисциплины составляет 4 зачетных единиц (144 академических часа).

4.1. Содержание дисциплины по разделам (темам), соотнесенное с видами и трудоемкостью занятий лекционно-семинарского типа

№ п/п	Разделы (темы) дисциплины	Семестр	Виды занятий, их объем (в ак. часах, по очной форме обучения)		Формы текущего контроля успеваемости (по очной форме обучения)
			Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Формы промежуточной аттестации
1.	Современная органическая химия как приоритетная отрасль химических наук	3	1	2 семинар	Входная диагностика: тест с последующим обсуждением результатов.
2.	Химическая связь и строение органических соединений	3	2	2 семинар	Опорный конспект Отчет
3.	Общие принципы реакционной способности	3	2	2 семинар	Опорный конспект Отчет
4.	Основные типы органических реакций и их механизмы	3	2	2 семинар	Опорный конспект Отчет
5.	Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений	3	2	2 семинар	Опорный конспект Отчет
6.	Заключительный. Подведение и анализ промежуточных результатов освоения дисциплины.	3	1		
Итого за семестр:			10	10	Экзамен

4.2. Развернутое описание содержания дисциплины по разделам (темам)

I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

1.2. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы ab initio. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, частичный учет делокализации электронов на примере σ - π -приближения).



Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

1.3. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

1.4. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.

1.5. Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений.

1.6. Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертана-Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

1.7. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

1.8. 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. Не-углеродные атомы как центры хиральности.

1.9. Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

2. Общие принципы реакционной способности

2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

2.1.1. Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда.

2.1.2. Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.

2.1.3. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинстейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе.

Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри.



Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

2.4. Основные типы интермедиатов.

2.4.1. 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.

2.4.2. Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полиидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации кар-бенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.

2.4.3. Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна-Скотта и Эдвардса.

3.2. 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 Мейзенхаймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения SE1, SE2, SEi. Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. 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.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. 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.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических соединений. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их



производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха).

3.7. 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.

3.8. Радикальные и ион-радикальные реакции присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. Молекулярные реакции (цис-транс-изомеризация, распад молекул, размыкание циклов). Коарктатные реакции.

3.10. Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

3.11. Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Правило Корнблюма. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы. Металлотропия.

3.12. Основы фотохимии органических соединений. Синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций. Явление фотохромизма.

4. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений.

4.1. Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Линейные и конвергентные схемы синтеза. Синтоны и синтетические эквиваленты. Защита функциональных групп. Методы введения и удаления защитных групп.

4.2. Основные пути построения углеродного скелета.

4.3. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим.

4.4. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

4.5. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, ЭПР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Газожидкостная и жидкостная хроматография, ионообменная и гель-проникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

4.6. Особенности оборудования и методики проведения реакций в гетерофазных и гетерогенных системах. Современные методы обработки реакционных масс, очистки и выделения продуктов. Проведение реакций на твердых носителях. Принципы комбинаторной химии.

Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. “Зеленая химия”. Термохимия органических реакций. Тепловой взрыв.

5. Использование ЭВМ в органической химии и информатика

5.1. Основные представления о применении неэмпирических и полуэмпирических методов квантово-химических вычислений и расчетов методами молекулярной механики для определения электронного и пространственного строения, конформационного состава, теплот образования,



энергий напряжения и активации химических реакций, колебательных и электронных спектров, реакционной способности органических соединений.

5.2. Традиционные средства химической информации и методы их использования. Автоматизированные информационно-поисковые системы.

5.3. Понятие об эмпирических корреляциях структура-свойство (QSAR, QSPR). Спектроструктурные корреляции. Машинное планирование и поиск путей синтеза органических соединений. Метод расчленения, выбор трансформов, ретронов и синтонов, способов связывания синтонов друг с другом.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтерово-дородный обмен и галогенирование).

1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (α -галогенциклоалканоны).

2. Алкены

2.1. 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-диолюв (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль-Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига-Хорнера-Эммонса). Область применения реакции.

2.2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие AdE -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксидировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). Цис-гидроксилирование алкенов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: цис-(Вудворт) и транс-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация β -галогеналканов при действии трибутиловогогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм.



Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

3. Алкины

3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. о-Хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса-Альдера. Применение силосидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).

5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

6.1. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

6.2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности C=O группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. 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). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.

6.3. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α,β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование β -хлоркетон и производных оснований Манниха. α -Силилированные винилкетон (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

7. Карбоновые кислоты и их производные

7.1. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролизная кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундликеру.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры α -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза α,β -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация α,β -непредельных карбоновых кислот.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

8.1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.

8.2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

8.3. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфо-группы.

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



8.5. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

9.2. 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).

9.3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование 5-членных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-аминамидов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетерореакция Дильса-Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Деб-неру-Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях в амиде натрия (Чичибабин) и фенил-литием. 2- и 4-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

5. Образовательные технологии

При проведении занятий используются образовательные технологии:

- ✓ технология проблемного обучения,
- ✓ технология развития критического мышления,
- ✓ технология учебной дискуссии.

Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине: технологии смешанного обучения.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Самостоятельная работа обучающихся направлена на углубленное самостоятельное изучение отдельных разделов и тем рабочей программы. Самостоятельная работа проходит в форме изучения теоретического материала (лекций, рекомендованной литературы, в том числе и



самостоятельного поиска материалов в глобальной сети, включая ЭБС "Университетская библиотека онлайн").

Полностью весь методический материал по обеспечению самостоятельной работы студентов приводится в Приложении 1 к РП.

7. Характеристика оценочных средств для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине

Входная диагностика проводится в форме собеседования с последующим обсуждением результатов.

Кандидатский экзамен проводится в устной форме.

Оценка «отлично» ставится при условии:

- все вопросы экзаменационного билета раскрыты полностью;
- обучающийся владеет основными теориями и глубоко понимает их содержание;
- имеет ясное представление связи теории и практики в рамках излагаемого материала;
- уверенно владеет необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами;
- ясно и четко дает основные определения. Владеет терминологическим и понятийным аппаратом;
- развернуто отвечает на дополнительные вопросы.

Оценка «хорошо» ставится при условии:

- вопросы экзаменационного билета раскрыты по существу;
- обучающийся в целом владеет основными теориями и понимает их содержание;
- имеет общее представление о связи теории и практики в рамках излагаемого материала;
- владеет в целом необходимыми методами решения конкретных задач, может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами;
- в достаточной мере владеет понятийным и терминологическим аппаратом;
- имеет затруднения при ответе на дополнительные вопросы.

Оценка «удовлетворительно» ставится при условии:

- вопросы экзаменационного билета раскрыты, но не полностью;
- слабое понимание связи теории и практики;
- обучающийся может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, но имеет затруднения при решении некоторых задач;
- обучающийся не демонстрирует уверенного владения понятийным и терминологическим аппаратом;
- дополнительные вопросы вызывают затруднение.

Оценка «неудовлетворительно» ставится при условии:

- большая часть вопросов экзаменационного билета не раскрыта;
- обучающийся не может проиллюстрировать основные положения теории конкретными примерами, не может применить теорию при решении конкретных задач;
- нет ответов на дополнительные вопросы.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература:

1. Горленко, В.А. Органическая химия: учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». - Москва : Прометей, 2012. - Ч. V, VI. - 398 с. - Библиогр. в кн.. - ISBN 978-5-7042-2377-1 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=363826>



2. Захарова, О.М. Органическая химия: Основы курса : учебное пособие / О.М. Захарова, И.И. Пестова ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет». - Н. Новгород : ННГАСУ, 2014. - 89 с. : табл., ил. - Библиогр. в кн. ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=427643>
3. Самуилов, Я.Д. Реакционная способность органических соединений : учебное пособие / Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова ; Министерство образования и науки РФ, Федеральное агентство по образованию, Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования Казанский государственный технологический университет. - Казань : Издательство КНИТУ, 2010. - 430 с. : ил., табл., схем. - Библиогр. в кн.. - ISBN 978-5-7882-0941-8 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=259047>
4. Горленко, В.А. Органическая химия : учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». - Москва : Прометей, 2012. - Ч. I, II. - 294 с. - ISBN 978-5-7042-2345-0 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=211718>
5. Горленко, В.А. Органическая химия : учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина ; Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». - Москва : Прометей, 2012. - Ч. III, IV. - 414 с. - ISBN 978-5-7042-2324-5 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=211719>
6. Ким, А.М. Органическая химия : учебное пособие / А.М. Ким ; Министерство образования Российской Федерации, Новосибирский Государственный Педагогический Университет. - 4-е изд., испр. и доп. - Новосибирск : Сибирское университетское издательство, 2004. - 848 с. - ISBN 5-94087-156-9 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=57255>
7. Денисов, В.Я. Стереохимия органических соединений : учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Н. Грищенко. - 2-е изд., испр. и доп. - Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2013. - 228 с. - ISBN 978-5-8353-1526-0 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232336>

Дополнительная литература:

1. Анисимов А.В. и др. Молекулярные перегруппировки сераорганических соединений. Органические сульфиды. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 120 с.
2. Бакстон Ш.Р. и др. Введение в стереохимию органических соединений: от метана до макромолекул. - М.: Мир, 2009. - 311 с.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. - М.: Мир, 2001. - 532 с.
4. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 658 с.
5. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. - М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. - 224 с.
6. Гиллеспи Р. Геометрия молекул - М.: Мир, 1975. - 278 с.
7. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений / Рос. АН. Инст-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского. - М., 2001. - 366 с.
8. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. - Долгопрудный: Изд. дом Интеллект, 2010. - 310 с.



9. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия: учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 2009. – 544 с.
10. Джоуль Д., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
11. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир, 1979. – 246 с.
12. Илиел Э. и др. Основы органической стереохимии / пер. с англ. Бредихин А.А и др. – М.: БИНОМ, 2007. – 703 с.
13. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
14. Кларк Т. Компьютерная химия. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекул. – М.: Мир, 1990 – 385 с.
15. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций - М.: БИНОМ, 2006. - 456 с.
16. Мантров С.Н. Химия гетероциклических соединений и синтез фармсубстанций на их основе : учеб. пособие / С.Н. Мантров, Р.Р. Дашкин, М.Ю. Комарицких ; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. - М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. - 196 с.
17. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.:Химия, 1980. - 387 с.
18. Марч Дж. Органическая химия, в 4-х т. - М.: Мир, 1987.
19. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. - М.: Химия, 1986 - 246 с.
20. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (Электронные оболочки). - М.: Высшая школа, 1997. - 407 с.
21. Нефедов О.М. и др. Химия карбенов. - М.: Химия, 1990. - 303 с.
22. Пентин Ю.А., Вилков Н.В. Физические методы исследования в химии – М.: Мир, 2009. – 638 с.
23. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. - М.: Химия, 1985. - 280 с.
24. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: Химия, 1988. – 463 с.
25. Реутов О.А. Органическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": В 4-х частях. - М.: БИ-НОМ, 2004. - 4 т.
26. Робертс Дж. и др. Основы органической химии. В 2-х томах. - М.: Мир, 1978
27. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. - М.: Химия, 1977. - 319 с.
28. Смит В.А. и др. Основы современного органического синтеза. - М.: БИ-НОМ, 2009 - 750 с. или издание М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 750 с.
29. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. - М.: Мир, 1981.
30. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х т., 2008
31. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. - М.: Мир, 1987. – 304 с.
32. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 408 с.
33. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. - М.: Мир, 1983. – 461 с.
34. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.
35. Цирельсон, Владимир Григорьевич. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие / В. Г. Цирельсон. - 3-е изд. - М. : Бином. Лаборатория Знаний, 2014. - 495 с.
36. Юровская М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений : учебное пособие / М. А. Юровская. - М. : Бином. Лаб. знаний, 2015. - 208 с.

Ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»:

Система электронной поддержки образовательного процесса «Мой университет»
<https://uni.ivanovo.ac.ru>

Профессиональные базы данных и информационно-справочные системы:

ЭБС «Университетская библиотека онлайн» www.biblioclub.ru



Электронная библиотека ИвГУ <http://lib.ivanovo.ac.ru>

Электронный каталог НБ ИвГУ <http://lib.ivanovo.ac.ru/index.php/ek>

Программное обеспечение: операционная система Microsoft Windows, пакет офисных программ Microsoft Office и(или) LibreOffice, интернет-браузер Microsoft Edge и(или) Yandex Browser.

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Учебные аудитории:

- для проведения занятий лекционного типа с комплектом специализированной учебной мебели и техническими средствами обучения, служащими для предоставления учебной информации большой аудитории;
- для проведения занятий семинарского типа, консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации с комплектом специализированной учебной мебели и техническими средствами обучения.

Помещение для самостоятельной работы, оснащенное комплектом специализированной учебной мебели, компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в ЭИОС.



Программа аспирантуры
научная специальность
1.4.3 Органическая химия

Автор рабочей программы дисциплины: заведующий кафедрой фундаментальной и прикладной химии, профессор, доктор химических наук Кустова Т.П.

Программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры фундаментальной и прикладной химии 29 августа 2024 г., протокол № 14.

Программа обновлена
протокол заседания кафедры № _____ от «_____» _____ 20__ г.

Согласовано:

Руководитель ОП _____ / _____

(подпись)

.