



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Органическая химия

основная образовательная программа подготовки аспиранта
по направлению 04.06.01 Химические науки

Уровень высшего образования
подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре

Квалификация: Исследователь.
Преподаватель-исследователь.

Иркутск 2015

Рабочая программа составлена на основании федеральных государственных образовательных стандартов к основной образовательной программе высшего образования подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению 04.06.01 Химические науки

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА РАССМОТРЕНА И ОДОБРЕНА на заседании Ученого совета ИрИХ СО РАН протокол № 5 от 19 мая 2015 г.

Зав. аспирантурой к.х.н.



Т.Н. Комарова

1. Цели и задачи учебной дисциплины

Рассматриваемая дисциплина является факультативной в подготовке аспирантов, обучающихся по профилю 02.00.08 Химия элементоорганических соединений.

Целью изучения дисциплины является приобретение фундаментальных знаний и практических навыков, необходимых для профессиональной научно-исследовательской, инновационной и образовательной деятельности в области органической химии и в смежных областях науки; формирование обобщающей теоретической базы для изучения фундаментальных основ органической химии и возможности их использования на практике.

Задачи:

- формирование у обучающихся современных представлений об органической химии, ее роли и значимости в сопоставлении с другими химическими науками;
- формирование глубокого понимания общих закономерностей зависимости свойств органических соединений от их строения;
- освоение навыков теоретического анализа результатов экспериментальных исследований в области органической химии;
- освоение методов планирования эксперимента и обработки собственных исследований;
- обучение умению систематизировать и обобщать результаты собственных исследований в сопоставлении с известными литературными данными;
- обучение умению оформлять результаты собственных исследований в виде публикаций, отчетов, докладов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

2.1. Учебная дисциплина Б1.В.ДВ.1.1 «Органическая химия» входит в вариативную часть междисциплинарного профессионального модуля ООП.

2.2. Данная программа строится на преемственности программ в системе высшего образования и предназначена для аспирантов ИрИХ СО РАН, прошедших успешное обучение по программе подготовки магистров или специалистов. Она основывается на положениях, отраженных в учебных программах указанных уровней. Для освоения дисциплины «Органическая химия» требуются знания и умения, приобретенные обучающимися в результате освоения ряда дисциплин (разделов дисциплин), таких как:

- Теоретические основы органического синтеза,
- Физико-химические методы исследования структуры веществ,
- Основы стереохимии,
- Химия элементоорганических соединений
- Механизмы органических реакций
- Химия высокомолекулярных соединений
- Основы квантово-химического моделирования строения молекул и реакционной способности вещества

2.3. Дисциплина «Органическая химия» необходима при подготовке выпускной квалификационной работы аспиранта и подготовке к сдаче кандидатского экзамена.

3. Требования к результатам освоения дисциплины

Процесс изучения дисциплины «Органическая химия» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ООП по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки:

Профессиональные компетенции:

- умение проводить анализ и отбор задач и проблем, самостоятельно ставить цель исследования наиболее актуальных проблем, имеющих значение для химической отрасли, грамотно планировать эксперимент и осуществлять его на практике, владение базовыми представлениями о теоретических основах органической химии, механизмах органических реакций, стереохимии, органической химии (ПК-3).

По окончании изучения дисциплины аспиранты должны будут:

Знать:

- методы получения, химические свойства и практическое использование основных классов органических соединений;
- типовые методы органического синтеза, используемые реагенты и оборудование;
- механизмы основных органических реакций, подходы и методы изучения механизмов;
- влияние строения на реакционную способность органических соединений;
- физико-химические методы исследования строения органических соединений и органических реакций;
- современную периодическую литературу (журналы) и электронные базы данных в области органической химии и методов поиска свойств и получения органических веществ;
- принципы теоретических расчетов свойств органических соединений, термодинамических и кинетических параметров органических реакций
- роль и место органической химии в системе фундаментальных химических наук и производстве современной инновационной продукции

Уметь:

- выбирать методы и реагенты синтеза органических соединений;
- планировать многостадийный органический синтез;
- проводить разделение смесей органических веществ и идентификацию состава и строения с помощью химических и физико-химических методов анализа;
- осуществлять поиск методов получения и свойств органических соединений с использованием современных баз данных и поисковых систем;
- проводить моделирование химических реакций с использованием полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов;

Иметь опыт:

- планирования и проведения органического синтеза;
- очистки органических веществ и идентификации их строения с использованием химических и физико-химических методов;
- моделирования свойств веществ и параметров органических реакций с использованием квантово-химических методов;
- написания научных отчетов и статей

4. Структура и содержание учебной дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы (72 часа).

4.1. Структура дисциплины

№	Наименование дисциплины	Объем учебной работы, ч							Вид итогового контроля
		Всего	Всего аудиторн.	Из аудиторных				Самост. работа	
				Лекц	Лаб	Практ	КСР		
1	Органическая химия	72	36	36	-	-	-	36	Зачет

4.2. Содержание дисциплины

4.2.1. Разделы дисциплины и виды занятий

№	Наименование разделов и тем	Виды учебной работы и трудоемкость, ч						Формы текущего контроля успеваемости
		Всего	Лекц.	Лаб	Практ	СР	КСР	
Раздел 1. Закономерности строения и реакционной способности органических соединений								
1	Современные представления о природе химической связи	3	1	-	-	2	-	Устный групповой опрос
2	Сtereoхимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
3	Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
4	Количественные теории кислот и оснований. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
5	Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций	3	1	-	-	2	-	Устный групповой опрос
6	Основные типы интермедиатов органических реакций	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
Раздел 2. Основные типы органических реакций и их механизмы								
7	Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S _N 1 и S _N 2, смешанный ионно-парный механизм.	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
8	Электрофильное замещение у атома углерода	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос, решение задач
9	Реакции элиминирования	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
10	Реакции присоединения	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос

11	Перегруппировки. Полимеризация, теломеризация. Электросинтез. Молекулярные и согласованные реакции. Основы фотохимии	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
Раздел 3. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений								
12	Выбор оптимального пути синтеза. Принцип ретросинтетического анализа. Элементоорганические соединения в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ	3	2	-	-	1	-	Устный групповой опрос
13	Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Принципы комбинаторной химии. Техника безопасности и экологические проблемы органического синтеза. «Зеленая химия».	3	2	-	-	1	-	Устный групповой опрос
Раздел 4. Основные классы органических веществ								
14	Углеводороды.	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
15	Спирты, эпоксиды и простые эфиры	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
16	Карбонильные соединения.	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
17	Карбоновые кислоты и их производные. Углеводороды	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
18	Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
19	Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений	4	2	-	-	2	-	Устный групповой опрос
Всего часов:		72	36	-	-	36	-	

4.2.2 Содержание разделов и тем дисциплины

Раздел 1. Закономерности строения и реакционной способности органических соединений

Тема 1. Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полумпирических 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. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

Тема 2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы.

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.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертвина—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

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

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. Неуглеродные атомы как центры хиральности.

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

Тема 3. 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. 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.

Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций. Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

Тема 4. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие pH. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основный катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

Тема 5. 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.

Тема 6. 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.

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

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.

Раздел 2. Основные типы органических реакций и их механизмы

Тема 7. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 , 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 Свэйна—Скотта и Эдвардса.

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 Мейзенхеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

Тема 8. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения S_E1 , S_E2 , S_Ei . 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.

Тема 9. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании. Термическое син-элиминирование.

Тема 10. 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.

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).

Тема 11. 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.

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.

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

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

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

Раздел 3. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений

Тема 12. 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. Основные пути построения углеродного скелета. Методы введения важнейших функциональных групп и пути перехода от одних функций к другим. Элементоорганические соединения (производные фосфора, бора, кремния, меди, лития, магния, олова) в органическом синтезе. Металлокомплексный катализ.

Тема 13. 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 гельпроникающая хроматография, электрофорез. Рентгеноструктурный анализ и электронография. Рефрактометрия.

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.

Тема 14. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

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

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 ($\square$ - галогенциклоалканы).

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. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илidy. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль—Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига—Хорнера—Эммонса). Область применения реакции.

Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиданов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксицировании 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 Каррашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация 6-галогеналканов при действии трибутилловогогидрида. 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.

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).

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

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

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.

Тема 15. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

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).

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

Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

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

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

Тема 16. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

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 илами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлорганическими

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). Аминометилование 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.

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 енолатов 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 α -хлоркетонов и производных оснований Манниха. α -силилированные винилкетены (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

Тема 17. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтеза на основе малонового эфира.

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хундиккеру.

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

Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлорганические 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.

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.

Тема 18. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

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.

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

Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

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

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

Тема 19. 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-аминамидокарбонильных соединений (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—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 с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

5. Образовательные технологии

Технология процесса обучения по дисциплине включает в себя следующие образовательные мероприятия:

- а) аудиторные занятия (лекционно-семинарская форма обучения);
- б) самостоятельная работа аспирантов;
- в) контрольные мероприятия в процессе обучения и по его окончанию;
- г) зачеты в 3 и 4 семестрах.

Аудиторные занятия проводятся в интерактивной форме с использованием мультимедийного обеспечения (ноутбук, проектор).

В учебном процессе предусмотрено широкое использование активных и интерактивных форм проведения занятий (семинаров в диалоговом режиме, дискуссий, компьютерных симуляций, разбора конкретных ситуаций, групповых дискуссий) в сочетании с конкретной научно-исследовательской работой в области химии. Одной из основных активных форм обучения, связанных с ведением того вида (видов) деятельности, к которым готовится аспирант (научно-исследовательской и научно-педагогической), является семинар, к работе которого привлекаются ведущие исследователи и специалисты-практики, и являющийся основой корректировки индивидуальных учебных планов аспиранта. В рамках дисциплины предусмотрены встречи с российскими и зарубежными учеными.

Проверка приобретенных знаний, навыков и умений осуществляется посредством отчетов аспирантов на научных семинарах и индивидуальным обсуждением с руководителем.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.

Виды самостоятельной работы:

в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

7. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины

Цель контроля - получение информации о результатах обучения и степени их соответствия результатам обучения.

7.1. Текущий контроль

Текущий контроль успеваемости, т.е. проверка усвоения учебного материала, регулярно осуществляемая на протяжении семестра. Текущий контроль знаний учащихся организован как устный групповой опрос (УГО).

Текущая самостоятельная работа аспиранта направлена на углубление и закрепление знаний, и развитие практических умений аспиранта.

7.2. Промежуточная аттестация

Промежуточная аттестация осуществляется в конце семестра и завершает изучение дисциплины «Органическая химия». Форма аттестации – зачет.

Список вопросов для проведения текущего контроля и устного опроса обучающихся:

1. Природа химической связи в органических соединениях.
2. Гибридизация атома углерода.
3. Интермедиаты органических реакций.
4. Кинетических и термодинамический контроль органических реакций.
5. Качественные и количественные электронные эффекты заместителей на реакционную способность органических соединений.
6. Переходные состояния, поверхность изменения свободной энергии органических реакций.
7. Теории кислот и оснований.
8. Влияние растворителей на скорость и равновесие органических реакций
9. Принцип линейности изменений свободной энергии реакций. Уравнение Гаммета
10. Гомогенный катализ в органическом синтезе.
11. Металлокомплексный и гетерогенный катализ в органическом синтезе.
12. Межфазовый катализ в органическом синтезе.
13. Классификация органических реакций и реагентов.
14. Изомерия органических соединений.
15. Методы получения и химические свойства предельных углеводородов (алканы, циклоалканы).
16. Методы асимметрического синтеза.
17. Методы получения и химические свойства алкенов и диенов.
18. Методы получения и химические свойства алкинов.
19. Методы получения и химические свойства ароматических углеводородов.
20. Методы получения и химические свойства одноатомных и многоатомных спиртов.
21. Методы получения и химические свойства карбонильных соединений.
22. Методы получения и химические свойства карбоновых кислот.
23. Методы получения и химические свойства азотсодержащих соединений (амино, нитро).
24. Методы получения и химические свойства серосодержащих органических веществ.
25. Методы получения и химические свойства пяти- и шестичленных гетероциклов.
26. Методы получения, химические свойства и применение углеводов.
27. Биологически важные соединения – аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Илиел, Э. Основы органической стереохимии / Э. Илиел. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 703 с.
2. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 567 с.

3. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 623 с.
4. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 544 с.
5. Реутов, О. А. Органическая химия: В 4-х т. Т. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 726 с.
6. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза. Учебное пособие / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
7. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 1 / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 368 с.
8. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 2 / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 517 с.
9. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: В 3-ех т. Т. 3 / В. Ф. Травень. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 388 с.

Дополнительная литература

1. Бабкин, В. А. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, Н. Н. Трофимова; отв. ред. А. А. Семенов; ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 236 с.
2. Бердетт, Дж. Химическая связь: пер. с англ. / Дж. Бердетт. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 245 с.
3. Голобокова, Т. В. Неконденсированные вицинальные триазолы: справ. пособие / Т. В. Голобокова, Л. И. Верещагин, Р. Г. Житов, В. Н. Кижняев; отв. ред. А. И. Смирнов. – Иркутск: ИГУ, 2012. – 133 с.
4. Гонсалвес, К. Наноструктуры в биомедицине / К. Гонсалвес, К. Хальберштадт, К. Лоренсин, Л. Наир – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 520 с.
5. Гусарова, Н. К. Химия ацетилена: Новые главы / Н. К. Гусарова, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, А. Г. Малькина. – Новосибирск: Наука, 2013. – 368 с.
6. Жауен, Ж. Биометаллоорганическая химия / Ж. Жауен. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 496 с.
7. Коваленко, Л. В. Биохимические основы химии биологически активных веществ: учебное пособие / Л. В. Коваленко. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014 – 229 с.
8. Кузнецов, Н. Т. Основы нанотехнологии: учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрев, В. И. Марголин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с.
9. Лау, А. К. Нано- и биоконпозиты / А. К. Лау, Ф. Хусейн, Х. Лафди. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 392 с.
10. Романовский, Б. В. Основы катализа: учебное пособие / Б. В. Романовский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
11. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 365 с.
12. Семенов, А. А. Биологическая активность природных соединений / А. А. Семенов, В. Г. Карцев. – М.: МБФНП, 2012. – 520 с.
13. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.
14. Солдатенков, А. Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная органическая химия / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. Ле Туан. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 223 с.
15. Солдатенков, А. Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная органическая химия / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. Ле Туан. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 223 с.
16. Старостин, В. В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие / В. В. Старостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 431 с.
17. Титце, Л. Domino-реакции в органическом синтезе / Л. Титце, Г. Браше, К. Герике; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 671 с.

18. Толстиков, Г. А. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология / Г. А. Толстиков, Т. Г. Толстикова, Э. Э. Шульц, С. Е. Толстиков, М. В. Хвостов; НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2011. – 395 с.
19. Трофимов, Б. А. Химия пиррола. Новые страницы / Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, Л. Н. Собенина. – Новосибирск: Наука, 2012. – 383 с.
20. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 232 с.
21. Чернова, С. В. Фармацевтическая химия: учебник для вузов / С. В. Чернова; под ред. Г. В. Раменской. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 472 с.
22. Шишкин, Г. Г. Наноэлектроника. Элементы, приборы, устройства: учебное пособие / Г. Г. Шишкин, И. М. Агеев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 408 с.
23. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
24. Юровская, М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений / М. А. Юровская. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 208 с.

Интернет-ресурсы

Доступ к электронным научным информационным ресурсам осуществляется через сервер Центральной научной библиотеки Иркутского научного центра:

1. <http://pubs.acs.org/> - Журналы American Chemical Society (APS), American Physical Society (APS)
2. <http://www.sciencemag.org/> - American Association for the Advancement of Science (AAAS)
3. <http://www.nature.com/> – Журнал Nature
4. <http://www.tandfonline.com/> - Журналы издательства Taylor&Francis
5. <http://www.sciencedirect.com/> – Журналы издательства Elsevier – Freedom Collection
6. <http://link.springer.com/> - Журналы издательства Springer
7. <http://www.springerprotocols.com/> - Журналы издательства Springer Journals и SpringerProtocols
8. <http://www.interscience.wiley.com> - Журналы издательства Wiley
9. <http://apps.webofknowledge.com/> -База данных Web of Science
10. <http://www.scopus.com/> - База данных SCOPUS

9. Материально-техническое обеспечение учебной дисциплины

Для освоения программы обучения и для выполнения научно-исследовательских работ по теме диссертации каждому аспиранту предоставлено индивидуальное рабочее место, оборудованное приточно-вытяжной вентиляцией, водопроводом, водоотведением, воздуховодом. Аспиранты имеют возможность использовать материально-технические средства лабораторий, в которых выполняют квалификационные и диссертационные работы (оргтехника, реактивы, расходные материалы, лабораторная посуда, измерительное оборудование).

Основу материально-технической базы института составляют два цифровых мультинуклеарных Фурье-спектрометра ЯМР (DPX 400 и AVANCE 400), рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, рентгеновский дифрактометр D2 PHASER, инфракрасный Фурье-спектрометр Vertex 70 с Раман приставкой, инфракрасный Фурье-спектрометр Excalibur HE 3100 Varian, микроанализатор Flash EA 1112 CHN-O/MAS 200, микроанализатор Termo Flash EA 2000 CHNS, ЭПР-спектрометр ELEXSYS E580, установка наносекундного импульсного фотолиза, хроматомасс-спектрометр QP-5050A, хроматомасс-спектрометр Agilent 5975 с химической ионизацией, тандемный TOF/TOF масс-спектрометр Ultra Flex, электронный микроскоп TM 3000 Hitachi, спектрофлуориметр FLPS920 Edinburg Instruments, УФ/ВИД-спектрометр LAMBDA 35 и диэлькометр.

Для проведения квантово-химических расчетов имеется вычислительный кластер 39Гц/112Гб/14Тб и необходимое программное обеспечение (GAUSSIAN, GAMESS, DALTON и DIRAC).

Автор-составитель рабочей программы дисциплины: д.х.н., доцент Розенцвейг И. Б.