



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 02.00.06 Химия высокомолекулярных 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, самостоятельно ставить задачу 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, химии элементоорганических соединений и 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 <sub>N</sub> 1 и S <sub>N</sub> 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.                                                                                                                                                                    | 4                                     | 2     | -   | -     | 2  | -   | Устный групповой опрос                |

|                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                              |           |           |   |   |           |   |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---|---|-----------|---|------------------------|
|                                                                                                              | Электросинтез. Молекулярные и согласованные реакции. Основы фотохимии                                                                                                                                                        |           |           |   |   |           |   |                        |
| <b>Раздел 3. Принципы современного органического синтеза и установления строения органических соединений</b> |                                                                                                                                                                                                                              |           |           |   |   |           |   |                        |
| 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 |
| <b>Раздел 4. Основные классы органических веществ</b>                                                        |                                                                                                                                                                                                                              |           |           |   |   |           |   |                        |
| 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 |
| <b>Всего часов:</b>                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                              | <b>72</b> | <b>36</b> | - | - | <b>36</b> | - |                        |

#### 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 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 делокали-

зации электронов на примере  $\sigma$ - $\pi$ -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

полиидентные 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 Мейзенхаймера. 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 гелепроникающая 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 ( $\square$  - галогенциклоалканоны).

Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов 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 присо-

единение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксицировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). *Цис*-гидроксилирование алкенов по Вагнеру (KMnO<sub>4</sub>) и Криге (OsO<sub>4</sub>). 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 трибутилоловогидрида. 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 металлоорганических 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 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). 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.

$\alpha,\beta$ -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  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолатов и енаминов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование  $\alpha$ -хлоркетонов и производных оснований Манниха.  $\alpha$ -силилированные винилкетоны (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 металлоорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

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

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, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстерта). 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  $\alpha$ -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

Методы синтеза  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация  $\alpha,\beta$ -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. Сульфирующие 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 за-

мещения 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-аминамидофенолов (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. Жабров, В. И. Марголин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с.
9. Лау, А. К. Нано- и биокмползиты / 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. Домино-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. Нанoeлектроника. 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, воздухопроводом. 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 мультиядерных 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, tandemный TOF/TOF масс-спектрометр Ultra Flex, электронный микроскоп ТМ 3000 Hitachi, спектрофлуориметр FLPS920 Edinburg Instruments, УФ/ВИД-спектрометр LAMBDA 35 и диелькометр.

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.