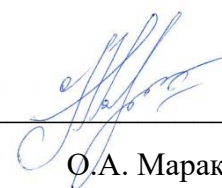


**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»**

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ  
Декан факультета  
биологии и экологии



---

О.А. Маракаев  
«19» мая 2023 г.

**Рабочая программа дисциплины**

«Механизмы органических реакций»

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре  
по научной специальности 1.4.3 Органическая химия

Форма обучения очная

Программа одобрена на заседании института  
фундаментальной и прикладной химии  
протокол № 7 от «17» апреля 2023 года

Ярославль

### 1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Механизмы органических реакций» является формирование теоретического фундамента современной органической химии как единой, логически связанной науки, расширить и закрепить базовые понятия химии, необходимые для дальнейшего изучения различных областей естествознания, сформировать умения и навыки экспериментальной работы, самостоятельной работы с научно-технической литературой, развить способности к творчеству, в том числе к научно-исследовательской работе, и выработать потребность к самостоятельному приобретению знаний, сформировать современные представления о взаимосвязи строения и свойств органических веществ, закономерностях протекания химических процессов, научных теориях, химических превращениях органических веществ в различных условиях.

### 2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Данная дисциплина является дисциплиной по выбору.

### 3. Планируемые результаты освоения дисциплины:

В результате освоения дисциплины аспирант должен:

Знать:

- основные типы органических реакций для ароматических соединений
- условия проведения реакций для аренов
- формы и методы изучения механизмов.

Уметь:

- оценивать возможность протекания химической реакции и предсказывать ее результат
- анализировать полученные данные, делать необходимые выводы и представлять полученные в исследовании результаты в виде отчета.

Владеть:

- навыками практической работы в химической лаборатории
- навыками проведения исследований механизмов реакций ароматических веществ и интерпретации полученных результатов.

### 4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 акад. часов.

Дисциплина изучается в течение 2-го семестра.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
1.	Классификация реакций..	2	1			1	16	Задание в рамках

								самостоятельной работы
2.	Механизмы электрофильного замещения	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
3	Механизмы нуклеофильного замещения	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
4	Механизмы радикального замещения и реакций присоединения	2	1			1	16	Задание в рамках самостоятельной работы
5	Перегруппировки и фотохимические реакции.	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
6	Способы изучения механизмов органических реакций	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
								Зачет
	<b>Всего</b>		<b>6</b>			<b>2</b>	<b>100</b>	

### Содержание разделов дисциплины:

#### Тема 1 Классификация органических реакций.

- 1.1. Промежуточные частицы органических реакций
- 1.2. Классификация реакций.
- 1.3. Реакционная способность молекул.

#### Тема 2. Механизмы электрофильного замещения.

- 2.1. Реакции электрофильного замещения. Реализуемые механизмы. Представление о  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексах. Структура переходного состояния. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения.
- 2.2. Влияние природы заместителя на реакционную способность аренов.
- 2.3. Кинетический и термодинамический контроль в реакции

#### Тема 3. Механизмы нуклеофильного замещения.

- 3.1. Классификация механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения
- 3.2. Структурная и каталитическая активация
- 3.3. Нуклеофильное замещение водорода

#### Тема 4. Механизмы радикального замещения и реакций присоединения.

- 4.1. Механизмы радикальных процессов
- 4.2. Индексы реакционной способности: индексы Фукуи, энергии радикальной локализации.

#### Тема 5. Перегруппировки и фотохимические реакции.

- 5.1. Перегруппировки и фотохимические реакции.

#### Тема 6. Способы изучения механизмов органических реакций.

- 6.1. Подходы к изучению механизмов реакций ароматических соединений
- 6.2. Кинетические исследования. Изотопный кинетический эффект.

## **5. Образовательные технологии, в том числе технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине**

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

**Вводная лекция** – дает первое целостное представление о дисциплине и ориентирует студента в системе изучения данной дисциплины. Дается краткий обзор курса, история развития науки и практики, достижения в этой сфере, имена известных ученых, излагаются перспективные направления исследований. На этой лекции высказываются методические и организационные особенности работы в рамках данной дисциплины, а также дается анализ рекомендуемой литературы.

**Академическая лекция с элементами лекции-беседы** – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Элементы лекции-беседы обеспечивают контакт преподавателя с аудиторией, что позволяет привлекать внимание аспирантов к наиболее важным темам дисциплины, активно вовлекать их в учебный процесс, контролировать темп изложения учебного материала в зависимости от уровня его восприятия.

**Проблемная лекция** – изложение материала, предполагающее постановку проблемных и дискуссионных вопросов, освещение различных научных подходов, связанные с различными моделями интерпретации изучаемого материала. Проблемная лекция начинается с вопросов, с постановки проблемы, которую в ходе изложения материала необходимо решить. В лекции сочетаются проблемные и информационные начала. При этом процесс познания аспирантом в сотрудничестве и диалоге с преподавателем приближается к поисковой, исследовательской деятельности.

**Консультации** – вид учебных занятий, являющийся одной из форм контроля самостоятельной работы аспирантов. На консультациях по просьбе аспирантов рассматриваются наиболее сложные разделы дисциплины, преподаватель отвечает на вопросы аспирантов, которые возникают у них в процессе самостоятельной работы.

В процессе обучения используются следующие технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии:

**Электронный учебный курс «Механизмы органических реакций» в LMS Электронный университет Moodle ЯрГУ**, в котором:

- представлены задания для самостоятельной работы аспирантов по темам дисциплины;
- представлен список литературы, рекомендуемой для освоения дисциплины;
- представлена информация о форме и времени проведения консультаций по дисциплине в случае их проведения в дистанционном формате в режиме онлайн.

## **6. Перечень основной и дополнительной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых для освоения дисциплины**

### **а) основная литература**

1. Реутов О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. Ч. 1. - 3-е изд. - Б.м.: Б.и., 2009. 567 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=642957&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=642957&cat_cd=YARSU)
2. Реутов О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. Ч. 2. - 3-е изд. испр. - Б.м.: Б.и., 2009. 623 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=643328&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643328&cat_cd=YARSU)

3. Реутов О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. Ч. 3. - 3-е изд. испр. - Б.м.: Б.и., 2009. 544 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=643357&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643357&cat_cd=YARSU)
4. Реутов О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. Ч. 4. - 3-е изд. испр. - Б.м.: Б.и., 2009. 723 с.  
[http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=643384&cat\\_cd=YARSU](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643384&cat_cd=YARSU)
5. Орлов В.Ю., Котов А.Д., Русаков А.И. Функционализация карбо- N,O-содержащих гетероароматических систем. - Мир, 2010  
[http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_card.php?rec\\_id=931882&cat\\_cd=YARSU](http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=931882&cat_cd=YARSU)

**б) дополнительная литература**

1. Исляйкин М.К. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Механизмы органических реакций // Издательство: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016.- 129 с.  
[https://e.lanbook.com/book/96118#book\\_name](https://e.lanbook.com/book/96118#book_name)

**в) ресурсы сети «Интернет» (при необходимости)**

1. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ  
([http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php)).
2. Химический факультет МГУ (<http://www.chem.msu.ru/>).

**7. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине**


Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав следующие помещения:

- учебные аудитории для проведения лекций;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы.

Помещения для самостоятельной работы оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду ЯрГУ.

Автор:

Профессор института  
фундаментальной и прикладной химии, д.х.н.  
(должность, ученая степень)

(подпись) 

В.Ю. Орлов  
(Фамилия И.О.)

**Приложение №1 к рабочей программе дисциплины  
«Механизмы органических реакций»**

**Оценочные материалы  
для проведения текущей и/или промежуточной аттестации  
аспирантов по дисциплине**

**1. Контрольные задания и (или) иные материалы,  
используемые в процессе текущего контроля успеваемости**

**Задания для самостоятельной работы.**

**Задания по теме № 1 «Классификация реакций»:**

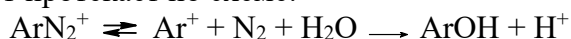
- 1) Какие существуют подходы к классификации реакций?
- 2) Проиллюстрируйте любыми примерами следующие термины: электрофил, нуклеофил, карбен, радикал, анион-радикал, карбокатион, карбанион.
- 3) Какие из интермедиатов реакций можно изучать с помощью метода ЭПР?
- 4) К какому типу реакций относится полимеризация?
- 5) Дайте определение понятиям: гомолитические (радикальные реакции) и гетеролитические (ионные реакции). Какими особенностями связи обусловлен ее распад по гомолитическому или гетеролитическому механизму? Приведите все возможные варианты распада ковалентной связи в молекулах органических соединений.
- 6) Изобразите схемой и кратко изложите современные представления о механизме реакции нитрования бензола. В каком валентном состоянии (тип гибридизации) находится атом углерода в интермедиатах?
- 7) Сравните электронное строение пиридина со строением бензола. Как это отражается на реакциях замещения в этих ароматических соединениях.
- 8) Как классифицируются органические реакции по характеру реагирующих частиц? Приведите примеры: а) нуклеофильного реагента и нуклеофильной реакции, б) электрофильного реагента и электрофильной реакции.

**Задания по теме № 2 «Механизмы электрофильного замещения»:**

- 1) Приведите пример реакции ароматического электрофильного замещения.
- 2) Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность ароматических углеводородов в реакциях электрофильного замещения. Ответ поясните примерами.
- 3) Приведите энергетическую диаграмму реакции ароматического электрофильного замещения
- 4) Почему при бромировании N,N-диметиланилина получается 2,4,6-трибром-N,N-диметиланилин, а при нитровании - м-нитро-N,N-диметиланилин?
- 5) Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакции нитрования: а) бензол, мезитилен (1,3,5-триметилбензол), толуол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол; б) бензол, бромбензол, нитробензол, толуол; в) ацетанилид, ацетофенон, анилин, бензол.
- 6) Напишите схему синтеза этилбензола по реакции Фриделя – Крафтса. Приведите механизм реакции.
- 7) На примере реакций этилена и бензола с бромом сравните механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам с механизмом реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. На какой стадии наблюдается различие и почему?

**Задания по теме № 3 «Механизмы нуклеофильного замещения»:**

- 1) Какие соединения получатся при щелочном гидролизе: а) хлорбензола; б) о-нитрохлорбензола; в) 2,4,6-тринитрохлорбензола. Для какого соединения реакция гидролиза пройдет труднее и почему? Рассмотрите механизм этих реакций.
- 2) Приведите пример реакции нуклеофильного замещения, протекающей по «ариновому» механизму
- 3) Приведите пример реакции викариозного нуклеофильного замещения водорода в аренах.
- 4) Приведите энергетическую диаграмму реакции ароматического нуклеофильного замещения. Дайте пояснения.
- 5) Реакция ароматического нуклеофильного замещения  $S_NAr1$  протекает по схеме:



Какая стадия лимитирует процесс? Оцените знак энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ .

- 6) Рассмотрите механизм реакции Чичибабина для хинолина.
- 7) Какие факторы кроме электронных эффектов заместителей влияют на реакционную способность аренов в реакциях нуклеофильного замещения?

#### **Задания по теме № 4 «Механизмы радикального замещения и реакций присоединения»:**

- 1) Укажите строение, методы генерирования радикалов, механизмы реакций с их участием.
- 2) Приведите примеры реакций ароматического радикального замещения  $S_RAr$ .
- 3) Приведите механизм реакции нуклеофильного замещения с участием радикальных частиц.
- 4) Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных (реакция Вюрца – Фиттига):
  - а) бромбензола и бромистого изопропила;
  - б) хлористого бензила и хлористого этила;
  - в) *m*-бромтолуола и бромистого этила
- 5) Напишите реакции исчерпывающего каталитического гидрирования: а) бензола; б) толуола; в) *m*-ксилола; г) фенилэтилена (стирола); д) метилфенилацетилена. Назовите образующиеся углеводороды. В какой последовательности будут идти реакции гидрирования связей в веществах "г" и "д"? 6) Напишите схему реакции бензола с хлором при ультрафиолетовом облучении. По какому механизму протекает эта реакция? Рассмотрите механизм реакции.
- 7) Какие продукты получают при взаимодействии антрацена с малеиновым ангидридом? Напишите уравнение реакции. Рассмотрите ее механизм.

#### **Задания по теме № 5 «Перегруппировки и фотохимические реакции»:**

- 1) Приведите примеры реакций перегруппировки Фриса и рассмотрите ее механизм. 2) Укажите типы электронных переходов при возбуждении. Дайте объяснения возбужденным синглетному и триплетному состояниям.
- 3) Приведите примеры реакций перегруппировки Кляйзена и рассмотрите ее механизм 4) Сравните свойства молекул в основном и возбужденном состоянии.
- 5) Укажите условия протекания и интермедиаты бензидиновой перегруппировки.

#### **Задания по теме № 6 «Способы изучения механизмов органических реакций»**

- 1) Перечислите методы изучения механизмов органических реакций. Подтвердите примерами.
- 2) Объясните результаты следующих реакций и рассмотрите их механизмы:
  - а) 2,4-динитрохлорбензол +  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$  2,4-динитрофенилгидразин (в спирте)
  - б) 2,6-диметилбромбензол +  $\text{NaNH}_2 \rightarrow$  не реагирует

## 2. Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

### Список вопросов к зачету:

1. Представление об интермедиатах в химических реакциях, их строение, устойчивость, способы генерации. Карбокатионы, карбанионы, свободные радикалы. Ион-радикалы. Карбены, нитрены.
2. Элементарные стадии реакций. Классификация органических реакций. Электрофилы и нуклеофилы. Кислотно-основные свойства органических соединений.
3. Реакционная способность органических молекул. Активация молекул. Орбитальный и зарядовый контроль. Стерические факторы.
4. Механизмы нуклеофильного замещения ( $S_NAr$  и др.). Нуклеофильное замещение водорода. Роль растворителя в реакциях нуклеофильного замещения.
5. Элементарные стадии реакций ароматического электрофильного замещения. Генерирование электрофильных реагентов. Реакционная способность ароматических соединений в реакциях  $S_E$ . Правила ориентации.
6. Механизмы радикального замещения.
7. Реакции присоединения. Присоединение к сопряженным системам.
8. Классификация перегруппировок. Перегруппировки и размыкание циклов. Основные типы фотохимических реакций.
9. Основные способы изучения механизмов органических реакций. Кинетические методы. Идентификация всех продуктов реакции. Изучение интермедиатов реакции.

### 2.1 Описание процедуры выставления оценки

По итогам зачета выставляется одна из оценок: «зачтено», «незачтено».

Правила выставления оценки на зачете:

Устный ответ студента на зачете оценивается по 2-х балльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;
- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов;
- ответ аспиранта логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ аспиранта характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ аспиранта иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-исследовательской деятельности;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- аспирант демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

Отметка «незачтено» ставится, если:

- ответ аспиранта обнаружил незнание или непонимание сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию зачета аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов;
- аспирант не демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.