

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра органической и биологической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А. Маракаев
«20» мая 2021 г.

Рабочая программа
«Механизмы органических реакций»

Направление подготовки
04.06.01 «Химические науки»

Направленность (профиль)
«Органическая химия»

Форма обучения
очная

Программа одобрена
на заседании кафедры
от «11» мая 2021 года, протокол № 13

Ярославль

1. 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 относится к разделу дисциплин по выбору (Б1.В.ДВ.3.1).

Дисциплина «Механизмы органических реакций» показывает пути решения одной из основных проблем современной органической химии – синтеза сложных органических молекул.

Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата – магистратуры, а также при изучении дисциплины «Современная органическая химия» в аспирантуре и готовность обучающегося, к восприятию знаний и навыков, необходимых при освоении данной дисциплины и приобретенных в результате освоения предшествующих дисциплин. Освоение данной дисциплины необходимо как предшествующее для выполнения и защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

- **Профессиональные компетенции:** способностью творчески использовать в научной и производственно-технологической деятельности фундаментальные знания по органической химии, применять методические навыки органического синтеза, исследования механизмов химических реакций и структуры соединений (ПК-1).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК - 1	<p>Знать: – основные типы органических реакций для ароматических соединений – условия проведения реакций для аренов – формы и методы изучения механизмов</p> <p>Уметь: – оценивать возможность протекания химической</p>	<p>1. Воспроизведение органических реакций аренов, отнесение их к определенному типу.</p> <p>2. Воспроизведение условий проведения</p>	<p>1. Воспроизведение органических реакций аренов, отнесение их к определенному типу. Выполнение анализа типов реакций.</p> <p>2. Воспроизведение</p>	<p>1. Воспроизведение органических реакций аренов, отнесение их к определенному типу. Выполнение в полном объеме анализа типов реакций</p> <p>2.</p>

	<p>реакции и предсказывать ее результат - анализировать полученные данные, делать необходимые выводы и представлять полученные в исследовании результаты в виде отчета</p> <p>Владеть навыками: - практической работы в химической лаборатории – проведения исследований механизмов ароматических веществ и объяснения полученных результатов</p>	<p>реакций для арен, форм и методов изучения механизмов</p> <p>3. Оценивание возможности протекания химической реакции и предсказывание ее результата.</p> <p>4. Представление результатов работы в виде отчета.</p> <p>5. Определение основных характеристик химических соединений</p> <p>7. Проведение исследований механизмов ароматических веществ</p>	<p>условий проведения реакций для арен, форм и методов изучения механизмов. Выполнение анализа методов изучения механизмов.</p> <p>3. Оценивание возможности протекания химической реакции и предсказывание ее результата. Обоснование выбранного направления.</p> <p>4. Представление результатов работы в виде отчета. Анализ полученных результатов. Формулирование выводов.</p> <p>5. Определение основных характеристик химических соединений. Анализ полученных результатов</p> <p>7. Проведение исследований механизмов ароматических веществ. Объяснение полученных результатов.</p>	<p>Воспроизведение условий проведения реакций для арен, форм и методов изучения механизмов. Выполнение в полном объеме анализа методов изучения механизмов</p> <p>3. Оценивание возможности протекания химической реакции и предсказывание ее результата. Обоснование в полном объеме выбранного направления.</p> <p>4. Представление результатов работы в виде отчета. Анализ в полном объеме полученных результатов. Формулирование выводов.</p> <p>5. Определение основных характеристик химических соединений. Анализ полученных результатов. Оценка возможности их применения для конкретных целей.</p> <p>7. Проведение исследований механизмов ароматических веществ. Объяснение в полном объеме полученных результатов.</p>
--	--	--	--	---

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных 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
	Всего		6			2	100	

Содержание разделов дисциплины:

1. Классификация реакций.

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

2. Механизмы электрофильного замещения.

2.1. Реакции электрофильного замещения. Реализуемые механизмы. Представление о π - и σ -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

3. Механизмы нуклеофильного замещения.

3.1. Классификация механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения

3.2. Структурная и каталитическая активация

3.3. Нуклеофильное замещение водорода

4. Механизмы радикального замещения и реакций присоединения.

4.1. Механизмы радикальных процессов

4.2. Индексы реакционной способности: индексы Фукуи, энергии радикальной локализации

4.3. Реакции присоединения

5. Перегруппировки и фотохимические реакции.

5.1. Перегруппировки и фотохимические реакции

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, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Академические лекции (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Требования к академической лекции: современный научный уровень и насыщенная информативность, убедительная аргументация, доступная и понятная речь, четкая структура и логика, наличие ярких примеров, научных доказательств, обоснований, фактов. Лекции имеют мультимедийное сопровождение

Самостоятельная работа– изучение студентами теоретического материала, подготовка к лекциям и отработка навыков по решению ситуационных задач.

6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).

В процессе осуществления образовательного процесса используются:

- мультимедийное сопровождение лекций;

– программы Microsoft Office;

– для поиска учебной литературы библиотеки ЯрГУ – Автоматизированная библиотечная информационная система "БУКИ-NEXT" (АБИС "Буки-Next").

7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых 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

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.: Би., 2009. 623 с.
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.: Би., 2009. 544 с.
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.: Би., 2009. 723 с.
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

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

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ
(http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php).
2. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (<http://www.edu.ru> (раздел Учебно-методическая библиотека) или по прямой ссылке <http://window.edu.ru/library>).
3. Американское химическое общество (<http://www.acs.org/>).
4. Королевское химическое общество (<http://www.rsc.org/>).
5. Химический факультет МГУ (<http://www.chem.msu.ru/>).

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

Мультимедийное оборудование и раздаточный материал (формулы, стандартные показатели и т.д., необходимые для решения ситуационных задач)

Автор:

Профессор кафедры
органической и биологической химии, д.х.н.
(должность, ученая степень)


(подпись) _____ В.Ю. Орлов
(Фамилия И.О.)

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

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

**1. Типовые контрольные задания или иные материалы,
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,
характеризующих этапы формирования компетенций**

1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

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.

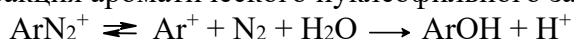
Задания по теме № 2 «Механизмы электрофильного замещения»:

- 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 ΔS^\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 + $NH_2NH_2 \rightarrow$ 2,4-динитрофенилгидразин (в спирте)

б) 2,6-диметилбромбензол + $\text{NaNH}_2 \rightarrow$ не реагирует

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 ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 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.

**Приложение № 2 к рабочей программе дисциплины
«Механизмы органических реакций»**

Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Приступая к изучению дисциплины, необходимо в первую очередь ознакомиться с содержанием РПД. Лекции имеют целью дать систематизированные основы научных знаний об оценке риска здоровью, кроме этого на лекциях разбираются типовые ситуационные задачи по темам.

1. Текущий контроль успеваемости.

При изучении и проработке теоретического материала необходимо:

- повторить законспектированный на лекционном занятии материал;
- пользуясь лекционным материалом и основной литературой, рекомендованной для освоения дисциплины, выполнить практические задания, которые выдаются преподавателем в конце лекции. Задания подготавливаются самостоятельно, оформляются в письменном (печатном) виде и сдаются преподавателю на проверку в течении недели с момента его получения.

2. Промежуточная аттестация.

Зачетное мероприятие будет складываться из ответа на теоретический вопрос из перечня, приведенного в Приложении №1 пункт 1.1 " Список вопросов к зачету

**Учебно-методическое обеспечение
самостоятельной работы аспирантов по дисциплине**

Для самостоятельной работы аспирант может использовать конспекты лекций, основную и дополнительную учебную литературу, приведенную в пункте 7 данной РПД, а также ресурсы сети "Интернет".

**Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»,
рекомендованных к использованию при освоении дисциплины**

1. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php).
2. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (<http://www.edu.ru> (раздел Учебно-методическая библиотека) или по прямой ссылке <http://window.edu.ru/library>).
3. Американское химическое общество (<http://www.acs.org/>).
4. Королевское химическое общество (<http://www.rsc.org/>).
5. Химический факультет МГУ (<http://www.chem.msu.ru/>).