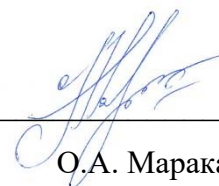


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Институт фундаментальной и прикладной химии

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
биологии и экологии



О.А. Маракаев
«19» мая 2023 г.

Рабочая программа дисциплины

«Реакции формирования карбо- и гетероароматического базиса»

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 «Реакции формирования карбо- и гетероароматического базиса» являются формирование у аспирантов теоретического фундамента современного органического синтеза, самостоятельной работы с научно-технической литературой, расширение и закрепление базовых понятий органической химии, необходимых для дальнейшего изучения различных областей химии, развитие способности к творчеству, в том числе к научно-исследовательской работе, и выработка потребности к самостоятельному приобретению знаний.

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:

- номенклатуру и классификации органических соединений, основные типы органических реакций
- свойства и способы получения основных классов органических соединений, генетическую связь между ними
- тенденции развития современного органического синтеза.

Уметь:

- анализировать научную литературу с целью выбора направления синтеза целевого соединения
- представлять полученные в исследовании результаты в виде отчета.

Владеть:

- навыками определения основных параметров химических веществ
- навыками синтеза органических веществ и объяснения 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 реагентов и реакций	2	1			1	16	Задание в рамках самостоятельной работы
2.	Реакции электрофильного замещения в	2	1				17	Задание в рамках

	ароматическом ряду							самостоятельной работы
3	Реакции ароматического нуклеофильного замещения	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
4	Реакции окисления карбо и гетероаренов	2	1			1	16	Задание в рамках самостоятельной работы
5	Реакции восстановления в ряду карбо и гетероаренов	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
6	Реакции диазотирования первичных ароматических аминов	2	1				17	Задание в рамках самостоятельной работы
								Зачет
	Всего		6			2	100	

Содержание разделов дисциплины:

Тема 1. Классификация реагентов и реакций.

1.1. Основные функциональные группы. Классификация карбо- и гетероароматических соединений. Основы номенклатуры карбо- и гетероароматических соединений.

1.2. Типы органических реагентов, используемых в органическом синтезе. Классификация реакций.

1.3. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др.

Тема 2. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

2.1. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце.

2.2. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Арениевые ионы в реакциях электрофильного замещения.

2.3. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

2.4. Кинетический и термодинамический контроль в реакции.

Тема 3. Реакции ароматического нуклеофильного замещения.

3.1. Классификация механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения.

3.2. Энергетический профиль реакций.

3.3. Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

3.4. Нуклеофильное замещение атомов водорода. Окислительное, викариозное, кинетическое и телезамещение.

Тема 4. Реакции окисления карбо и гетероаренов.

4.1. Действие окислителей на карбо- и гетероарены.

4.2. Окисление бензола, нафталина, антрацена.

4.3. Окисление в боковой цепи аренов.

Тема 5. Реакции восстановления в ряду карбо и гетероаренов.

5.1. Действие восстановителей на карбо- и гетероарены.

5.2. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения).

5.3. Восстановление Аренов по Берчу.

Тема 6. Реакции diazotирования первичных ароматических аминов

6.1. Реакции diazotирования первичных ароматических аминов. Условия diazotирования в зависимости от строения амина.

6.2. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей diaзония.

6.3. Реакции diazosоединений с выделением азота: замена diaзогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород.

6.4. Реакции diazosоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинон-, азосоединение.

6.5. Азосоединение как реакция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

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 «Реакции формирования карбо- и гетероароматического базиса» 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.: Би., 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. Березин, Б. Д. Органическая химия в 2 ч. Часть 1: учебник для академического бакалавриата / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017. 313 с.

в) ресурсы сети «Интернет» (при необходимости)

1. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (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
«Реакции формирования карбо- и гетероароматического базиса»**

**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.

Задание № 1

«Классификация реагентов и реакций.»:

- 1) Что такое функциональная группа?
- 2) Проиллюстрируйте любыми примерами следующие термины: структурные изомеры, геометрические изомеры, хиральные соединения, энантиомеры, диастереомеры.
- 3) Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность органического реагента. Ответ поясните примерами.
- 4) Дайте определение органическому синтезу.
- 5) Напишите схемы разрыва для всех типов ковалентных связей (по одной ковалентной связи) всеми способами в молекуле этана. Выберите наиболее вероятные, дайте объяснение, приведите примеры реакций.
- 6) Приведите механизмы полимеризации пропилена: 1) радикальной, 2) анионной, 3) катионной.

Задание № 2

«Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.»:

- 1) Предложите схему получения толуола, используя любые неорганические вещества
- 2) Приведите пример реакции ароматического электрофильного замещения
- 3) Напишите схему реакции нитрования пиррола.
- 4) Приведите энергетическую диаграмму реакции ароматического электрофильного замещения
- 5) Приведите пример реакции Фриделя-Крафтса.
- 6) Приведите пример реакции формилирования аренов

Задание № 3

«Реакции ароматического нуклеофильного замещения.»:

- 1) Напишите схему образования карбаниона для нитроэтана.
- 2) Приведите пример реакции викариозного нуклеофильного замещения водорода в аренах.
- 3) Приведите пример реакции нуклеофильного замещения, протекающей по «ариновому» механизму
- 4) Напишите схему реакции Чичибабина.
- 5) Приведите энергетическую диаграмму реакции ароматического нуклеофильного замещения
- 6) Приведите пример реакции кинезамещения водорода в аренах
- 7) Приведите примеры нуклеофилов в реакциях S_NAr .
- 8) Приведите пример σ -комплексов Джексона-Мейзенгеймера-Яновского

Задание № 4

«Реакции окисления карбо и гетероаренов.»:

- 1) Приведите примеры реакций окисления карбо- и гетероаренов
- 2) Напишите схему реакции окисления хинолина
- 3) Какое строение будут иметь продукты, полученные в результате окисления следующих соединений: а) бутилбензола; б) *m*-диэтилбензола; в) бензола?
- 4) Какие продукты получаются при окислении фенантрена? Напишите уравнения реакций.
- 5) Получите *p*-нитробензойную кислоту из *p*-нитротолуола.

Задание № 5

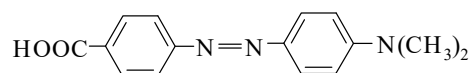
«Реакции восстановления в ряду карбо и гетероаренов.»:

- 1) Приведите примеры реакций восстановления в ряду карбо и гетероаренов
- 2) Приведите пример реакции восстановления по Берчу
- 3) 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"?
- 4) Проведите восстановление пиридина и 2-метилпиридина: а) водородом в момент выделения; б) водородом в присутствии катализатора.

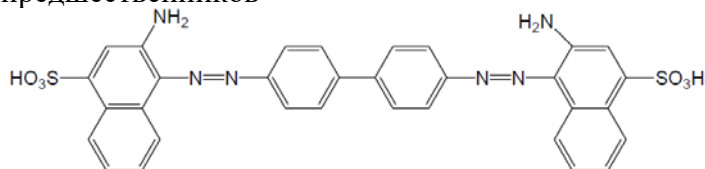
Задание № 6

8 «Реакции диазотирования первичных ароматических аминов.»:

- 1) Сравните строение фенилдиазонийхлорида с циклогексилдиазонийхлоридом и объясните причину их различной устойчивости в водных растворах на холоду
- 2) Опишите строение фенилдиазоний-катиона методом резонанса. Предскажите влияние заместителей на термодинамическую стабильность катиона
- 3) Используя реакцию диазотирования, получите из анилина 1) *p*-нитрофенол, 2) азокраситель, используя в качестве азосоставляющей *n*-(*N,N*-диметиламино)анилин.
- 4) Используя реакцию диазотирования, получите из бензола *m*-иодбензойную кислоту.
- 5) Какие диазо- и азосоставляющие следует применить для получения следующего азокрасителя:



- 6) С помощью каких реакций *p*-толуидин можно превратить в: а) *p*-метокситолуол; б) *p*-бромтолуол; в) толуол?
- 7) Напишите реакцию получения красителя «Конго крас-ный» из ближайших соединений-предшественников



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

Список вопросов к зачету:

1. Основные функциональные группы. Классификация карбо- и гетероароматических соединений. Основы номенклатуры карбо- и гетероароматических соединений. Классификация реагентов и реакций. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы,

карбокатионы, карбанионы, карбены, нитрены, арины и др. Электронное и пространственное строение промежуточных частиц.

2. Получение ароматических углеводородов в промышленности - каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига и другие реакции кросс-сочетания, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клемменсена), прототипиз арилмагнийгалогенидов.

3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

4. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных. Сульфирование. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

5. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Побочные процессы - изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху и другие родственные реакции. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов до карбоновых кислот.

6. Реакции ароматического нуклеофильного замещения. Классификация механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения. Энергетический профиль реакций. Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

7. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов. Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах. Защита функциональных групп в карбо- и гетероароматических соединениях. Защита карбонильной группы, защита аминогруппы.

8. Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка.

9. Ароматические амины. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

10. Гетероциклические соединения. Классификация гетероциклов, номенклатура. Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр), синтез пирролов по Кнорру. Ароматичность. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен. Индол. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

11. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Синтез хинолина и изохинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Синтез изохинолина по Бишлеру-Напиральскому. Ароматичность пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин).

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.