

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ВШТЭ



## Рабочая программа дисциплины

**2.1.7** Органическая химия

Учебный план: ФА143.12-12\_23-14.plx

Кафедра: **12** Органической химии

Научная специальность: 1.4.3. Органическая химия

Уровень образования: подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Форма обучения: очная

### План учебного процесса

Семестр (курс для ЗАО)	Контактная работа обучающихся		Сам. работа	Контроль, час.	Трудоёмкость, ЗЕТ	Форма промежуточной аттестации
	Лекции	Практ. занятия				
6	УП	32	16	96	36	Экзамен
	РПД	32	16	96	36	
Итого	УП	32	16	96	36	
	РПД	32	16	96	36	

Рабочая программа дисциплины составлена в соответствии приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 № 951 "Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)"

Составитель (и):

Доктор химических наук, заведующий кафедрой

Тришин Ю.Г.

От кафедры составителя:

Заведующий кафедрой органической химии

Тришин Ю.Г.

От выпускающей кафедры:

Заведующий кафедрой

Тришин Ю.Г.

Методический отдел:

Смирнова В.Г.

## 1 ВВЕДЕНИЕ К РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЕ ДИСЦИПЛИНЫ

**1.1 Цель дисциплины:** формирование прочных знаний о природе химической связи и строении органических соединений, общих принципах реакционной способности органических соединений, роли сольватации в органических реакциях, основных типах промежуточных частиц, основных типах реакций в органической химии и их механизмах; подготовка аспирантов к сдаче экзамена кандидата минимума по органической химии.

**1.2 Задачи дисциплины:**

освоение аспирантами основного объема информации о важнейших концепциях теоретической органической химии, строении и реакционной способности органических веществ; закрепление полученных знаний путем текущего контроля.

**1.3 Место дисциплины в структуре программы аспирантуры:**

Дисциплина относится к Образовательному компоненту «Дисциплины (модули)» Программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Знания и умения, полученные аспирантами при изучении данной дисциплины, необходимы при подготовке к сдаче кандидатского экзамена и написании диссертационной работы

Научная деятельность, направленная на подготовку диссертации к защите

История и философия науки

## 2 ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

<b>Знать:</b> углубленные аспекты в области органической химии в объеме, достаточном для решения научно-исследовательских задач, особенности протекания всевозможных механизмов органических реакций.
---

<b>Уметь:</b> способность применить фундаментальные научные знания избранной научной деятельности при осуществлении преподавательской деятельности.
---

<b>Владеть:</b> владение методами и методиками научно-исследовательской деятельности в области органической химии.
--

### 3 СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование и содержание разделов, тем и учебных занятий	Семестр (курс для ЗАО)	Контактная работа		СР (часы)	Форма текущего контроля
		Лек. (часы)	Пр. (часы)		
Раздел 1. Химическая связь и строение органических соединений					
<p>Тема 1. Современные представления о природе химической связи</p> <p>Современные представления о природе связи (двухцентро-четыречленная теория), типы связей - ионная, ковалентная, семиполярная, координационная. Теория электронных смещений, статические и динамические эффекты. Энергия, полярность и поляризуемость связей и групп. Основные положения квантовой химии. Уравнение Шредингера. Атом водорода. Понятие об атомных и молекулярных орбиталях, s- и p-приближении, методе Хюккеля и более строгих методах расчета. Правила взаимодействия орбиталей (соответствие симметрии, интеграл перекрывания, расщепление уровней). Соотношение классической и квантовой теорий. Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, учет частичной делокализации на примере s, p-приближения).</p> <p>Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутadiен, их MO). Aроматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью, электронные концепции. Бензол, нафталин, azulен, ароматические гетеро-циклы, катионоидные и анионоидные ароматические системы (циклопента-диенил-анион, циклопропенильный и циклопентадиенильный катионы). Aроматические металлоорганические системы (металлоцены). Мезоионные соединения (сидноны). Антиароматичность.</p>	6	4	10	0	

<p>несвязанных групп и атомов, ван-дер-ваальсовы радиусы.</p> <p>Конформация. Вращение вокруг связей разных типов: барьеры вращения, их типовые величины, симметрия барьера. Факторы, определяющие энергетическую выгодность различных конформеров (стерические, полярные, водородная связь). Влияние эффектов сопряжения на конформацию. Номенклатура конформеров. Конформационное поведение этана, бутана, циклогексана и его моно- и дизамещенных. Угловое напряжение в циклических системах. Средние циклы. Трансанулярное и другие типы взаимодействия. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стерео-электронный контроль в различных типах реакций.</p> <p>Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойных связей, номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.</p> <p>Энантиомерия, понятие о конфигурации. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы. Номенклатура оптических изомеров.</p> <p>Способы получения оптически активных веществ: разделение рацематов, асимметрический синтез.</p> <p>Понятие об асимметрическом неуглеродном атоме с пентакоординацией в пермутационном процессе. Хиральные амины, соли аммония, сульфоксиды, соли сульфония. Хиральные аллены.</p> <p>Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме</p>		4		10	
<p>Раздел 2. Общая теория реакций органических соединений</p>					
<p>Тема 3. Общие принципы реакционной способности</p> <p>Классификация реакций по типу разрыва связей и по типу механизма. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата (принцип Хемонда).</p> <p>Теория переходного состояния. Гиперповерхность энергии, координата реакции и изменение энергии вдоль нее. Переходное состояние и интермедиат, промежуточные комплексы. Сложные многостадийные реакции. Свободная энергия активации, энтальпия и энтропия активации. Кинетика простых реакций, методы экспериментального изучения кинетики и механизма реакций.</p> <p>Статический подход к проблеме реакционной способности. Оценка распределения электронной плотности на основе электронных эффектов.</p> <p>В. Эмпирический подход к реакционной способности: корреляционные уравнения, принцип линейности свободной энергии. Уравнения Гаммета и Тафта. Выводы о механизме на основе параметров корреляционных уравнений на примере реакций различных типов.</p> <p>Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.</p>		3		10	0

<p>Тема 4. Сольватация Процесс растворения и его физическая сущность. Типы сольватации. Классификация растворителей. Процессы диссоциации растворенного вещества. Ионные пары различных типов, ионизация. Экспериментальные доказательства существования органических ионов и ионных пар. Влияние сольватации на протекание химических реакций в разных растворителях, на кислотно-основные равновесия. Кислотность и основность соединений в растворе и газовой фазе. Краун-эфиры и их применение.</p>		2	1	7	
<p>карбокатионов. Влияние на нее различных видов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Строение карбокатионов (спектры УФ и ПМР, геометрия), понятие о неклассических ионах на примере норборнилкатиона и фенониевого катиона. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах. Карбанионы. Кислотность С-Н-связей. Органические соединения щелочных металлов. Стабилизация карбанионного центра, влияние на нее различных типов сопряжения с функциональными группами, стерических факторов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Стабилизация анионов соседними оиевыми группами: сульфониевыми, фосфониевыми и сульфоксониевыми. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов. Изоэлектронные аналоги карбенов - нитрены, способы их генерации и основные свойства. Свободные радикалы и родственные проблемы. Методы генерирования свободных радикалов (термолиз, фотолиз, радиолиз). Электронное строение свободных радикалов. Принцип метода ЭПР, спектры типичных радикалов. Принцип метода химической поляризации ядер. Стабильные свободные радикалы, их типы. Типичные реакции свободных радикалов, цепные свободнорадикальные реакции. Аутоокисление углеводородов, простых эфиров, альдегидов; практическая значимость этих реакций. <del>Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом</del></p>		4	1	8	
<p>Раздел 3. Основные типы реакций в органической химии и их механизмы</p>					
<p>Тема 6. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы SN1 и SN2, смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры, полярности реагирующих веществ и природы растворителя. Сольволиз, зависимость его скорости от природы уходящей группы. Относительные скорости сольволиза типовых структур. Анхимерное участие и синергетическое ускорение, участие соседних групп. Перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.</p>		1	1	6	0

<p>Тема 7. Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре.          Типовые механизмы нуклеофильного замещения у <math>sp^2</math>-гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона, сольволиз трифторметилсульфонатов.          Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре: механизмы <math>SN_1</math> и <math>SN_2</math>-аромат., механизм отщепления - присоединения (дегидробензол). Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана). Комплексы Мезенгеймера. Нуклеофильное замещение в гетероциклах.</p>	2	1	5	
<p>Тема 8. Электрофильное замещение у атома углерода.          Типы механизмов замещения у насыщенного атома углерода: <math>SE_1</math> и <math>SE_2</math>. Проблемы нуклеофильного катализа в электрофильном замещении. Типовые реакции. Влияние структуры и среды на ход реакции. Замещение у олефинового атома углерода. Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Типовые механизмы (путь через <math>\pi</math>- и <math>\sigma</math>-комплексы, присоединение - отщепление). Образование электрофильных частиц, правила ориентации в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре, роль пространственных и электронных факторов. Электрофильное замещение других (кроме водорода) групп. Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола и в гетероциклах, их механизмы и кинетика. Кинетические изотопные эффекты.</p>	2	2	7	
<p>Тема 9. Реакции элиминирования.          Механизмы гетеролитического отщепления: <math>E_1</math> и <math>E_2</math>. Стереохимия и стереоэлектронные требования при <math>E_2</math> элиминировании. Зависимость скорости реакции и структуры образующихся при этом соединений от механизма.          Термическое син-отщепление (разложение ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбоксилирование <math>\beta</math>-кетокислот.</p>	1	1	6	
<p>Тема 10. Присоединение по кратным связям.          Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова), его объяснение. Присоединение к сопряженным кратным связям.          Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля.</p>	1	1	7	

<p>Тема 11. Нуклеофильное присоединение по связи C=O. Типовые реакции: присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получения ацеталей. Конденсация альдегидов и кетонов, их механизм. Конденсация производных кислот.</p>	1	1	4	
<p>Тема 12. Нуклеофильные перегруппировки. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Генерация интермедиата. Классификация перегруппировок по типам структуры и реагента. Перегруппировки Демьянова, Вагнера и Мейервейна, пинаколиновая и ретропинаколиновая, их механизм и стереоэлектронные требования. Перегруппировки с миграцией к атому азота: Гофмана, Курциуса, Бекмана. Реакция Байера-Виллигера.</p>	2	2	6	
<p>Тема 13. Синхронные процессы. Правила Вудварда-Гофмана, понятие о корреляционных диаграммах, теории граничных орбиталей, методе ВМО. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов. Циклоприсоединение, классификация, понятие о супра- и антараповерхностном протекании циклоприсоединения, [2+2] и [2+4]-циклоприсоединение. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.</p>	2	2	5	
<p>Тема 14. Двойственная реакционная способность и таутомерия, соотношение этих понятий. Двойственная реакционная способность анионов. Енолят-анионы. Правило Корнблума; объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории граничных орбиталей и концепции ЖМКО, кинетический и термодинамический контроль. Примеры таутомерии. Кето-енольное равновесие. Другие виды прототропной и иной таутомерии. Металлотропия.</p>	1	2	4	
<p>Тема 15. Основы фотохимии. Поглощение света веществом, синглетные и триплетные состояния, флуоресценция и фосфоресценция, интеркомбинационная конверсия. Основные типы фотохимических реакций: диссоциация связей, [2+2]-циклоприсоединение, фотореакции карбонильных соединений.</p>	2	1	1	
Итого в семестре (на курсе для ЗАО)	32	16	96	
Консультации и промежуточная аттестация (Экзамен)	0		36	
<b>Всего контактная работа и СР по дисциплине</b>	48		132	

#### 4. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ



#### 4.1 Описание показателей, критериев и системы оценивания результатов обучения

##### 4.1.1 Показатели оценивания

Показатели оценивания результатов обучения	Наименование оценочного средства
1. Владеет фундаментальными знаниями в избранной области химии в объеме, достаточном для решения научно-исследовательских задач; 2. Способен применять методы и методики научно-исследовательской деятельности в избранной области химических наук, владеет методиками преподавания дисциплин избранной научной области; 3. Применяет фундаментальные научные знания избранной научной деятельности при осуществлении преподавательской деятельности;	1. Практико-ориентированные задания 2. Вопросы устного собеседования

##### 4.1.2 Система и критерии оценивания

Шкала оценивания	Критерии оценивания	
	Устное собеседование	Письменная работа
5 (отлично)	Обучающийся показывает хороший уровень знаний в пределах основного учебного материала в области органической химии, выполняет предусмотренные программой задания; отвечает на дополнительные вопросы преподавателя.	Правильное решение предложенного задания. Написаны все промежуточные и конечные продукты предложенной схемы реакций.
4 (хорошо)	Обучающийся демонстрирует достаточный уровень знаний в пределах основного учебного материала, без существенных ошибок выполняет предусмотренные в программе задания; Допускает несущественные погрешности в ответе на экзамене и при выполнении заданий устраняет их без помощи преподавателя.	Правильное решение предложенного задания с несущественными ошибками. Написаны основные промежуточные и конечные продукты предложенной схемы реакций.
3 (удовлетворительно)	Обучающийся показывает знания основного учебного материала в минимальном объеме, необходимом для дальнейшей учебы; справляется с выполнением заданий, предусмотренных программой, допуская при этом большое количество ошибок. Допускает существенные погрешности в ответе и при выполнении заданий.	Неправильное решение задания. Получено несколько промежуточных продуктов реакции.
2 (неудовлетворительно)	Обучающийся не отвечает на вопросы билета (или не раскрывает сути вопросов), не может выполнить предложенные задания.	Задание не решено.

#### 4.2 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности

##### 4.2.1 Перечень контрольных вопросов

№ п/п	Формулировки вопросов
Семестр 6	
1	Современные представления о природе химической связи
2	Стереохимия органических соединений
3	Общие принципы реакционной способности органических соединений
4	Теория переходного состояния
5	Статический подход к проблеме реакционной способности
6	Эмпирический подход к реакционной способности
7	Принцип ЖМКО

8	Сольватация
9	Основные типы промежуточных частиц
10	Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду
11	Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре
12	Электрофильное замещение у атома углерода
13	Реакции элиминирования
14	Присоединение по кратным связям
15	Нуклеофильное присоединение по связи C=O
16	Нуклеофильные перегруппировки
17	Синхронные процессы
18	Двойственная реакционная способность и таутомерия
19	Основы фотохимии

#### 4.2.2 Типовые практико-ориентированные задания (задачи, кейсы)

Приведите пример сопряженного присоединения по Михаэлю. Какие существуют полярные и стерические эффекты заместителей.

#### 4.3 Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, владений (навыков и (или) практического опыта деятельности)

##### 4.3.1 Условия допуска обучающегося к промежуточной аттестации и порядок ликвидации академической задолженности

Проведение промежуточной аттестации регламентировано локальным нормативным актом СПбГУПТД «Положение о проведении текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации обучающихся»

##### 4.3.2 Форма проведения промежуточной аттестации по дисциплине

Устная  + Письменная  + Компьютерное тестирование  Иная

##### 4.3.3 Особенности проведения промежуточной аттестации по дисциплине

Время на подготовку ответа по билету 40 минут.

### 5. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

#### 5.1 Учебная литература

Автор	Заглавие	Издательство	Год издания	Ссылка
<b>6.1.1 Основная учебная литература</b>				
Травень В. Ф.	Органическая Химия (Лаборатория знаний) : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I. — 7-е изд., электрон. — (Учебник для высшей школы)	Москва: Лаборатория знаний	2020	<a href="https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372723">https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372723</a>
Травень В. Ф.	Органическая Химия (Лаборатория знаний) : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. II. — 7-е изд., электрон. — (Учебник для высшей школы)	Москва: Лаборатория знаний	2020	<a href="https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372724">https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372724</a>
<b>6.1.2 Дополнительная учебная литература</b>				
Травень В. Ф.	Органическая Химия (Лаборатория знаний) : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. III. — 7-е изд., электрон. — (Учебник для высшей школы)	Москва: Лаборатория знаний	2020	<a href="https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372725">https://ibooks.ru/reading.php?short=1&amp;productid=372725</a>

#### 5.2 Перечень профессиональных баз данных и информационно-справочных систем

Электронно-библиотечная система IPRbooks [Электронный ресурс]. URL: <http://www.iprbookshop.ru/>  
 Электронная библиотека ВШТЭ СПб ГУПТД [Электронный ресурс]. URL: <http://nizrp.narod.ru>  
 Электронно-библиотечная система «Айбукс» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ibooks.ru/>  
 Химический информационный портал [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chemnavigator.com>  
 Библиографическая и реферативная база данных Scopus [Электронный ресурс]. URL: <http://www.scopus.com>  
 Библиотека Химического факультета МГУ [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/library/welcome.html>

### 5.3 Перечень лицензионного и свободно распространяемого программного обеспечения

MicrosoftOfficeProfessional 2013  
 MicrosoftWindows 8

### 5.4 Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине

Аудитория	Оснащение
Лекционная аудитория	Мультимедийное оборудование, специализированная мебель, доска
Б-322	Приборы для определения температуры плавления, весы лабораторные, плитки электрические, мешалки магнитные, мешалки механические, микрокомпрессоры, вытяжные шкафы, водоструйные насосы, термостат, вытяжной шкаф, весы лабораторные, нагревательные плитки, ионметр, рефрактометры, весы лабораторные, приборы для определения температуры плавления, сушильный шкаф, плитки электрические, мешалки магнитные, мешалки механические, вакуумный насос, водоструйные насосы, вытяжные шкафы, испаритель роторный LABOROTA-4000, спектрофотометр СФ-2000.