

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Шевчик Андрей Павлович
Должность: Ректор
Дата подписания: 16.11.2022 15:40:23
Уникальный программный ключ:
476b4264da36714552dc83748d2961662bab012



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

УТВЕРЖДАЮ

Ректор _____ А.П. Шевчик

« ____ » _____ 2022 г.

Рабочая программа дисциплины
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Научная специальность
1.4.3 Органическая химия

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Очная форма обучения

Санкт-Петербург

2022

ЛИСТ СОГЛАСОВАНИЯ

РАЗРАБОТЧИКИ

Должность, ученое звание	Подпись	Фамилия, инициалы
Зав. кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений, профессор		Рамш С.М.
Старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фармакологии		Григорьева Т.А.

Рабочая программа дисциплины «Органическая химия» рассмотрена и утверждена на совместном заседании кафедр органической химии и химической технологии органических красителей и фототропных соединений
протокол № 7 от 25.01 2022 г.

Зав. кафедрой органической химии

Петров М.Л.

Зав. кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений

Рамш С.М.

СОГЛАСОВАНО

Ответственные за подготовку программы: д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений		Петров М.Л.
		Рамш С.М.
Начальник отдела аспирантуры и докторантуры		Еротько О.Н.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Перечень планируемых результатов освоения дисциплины	4
2. Место дисциплины в структуре образовательной программы	4
3. Объем дисциплины	4
4. Содержание дисциплины	5
5. Порядок проведения промежуточной аттестации	14
6. Рекомендуемая литература	14
7. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины	15
8. Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины	15
9. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине	16
10. Материально-техническое обеспечение дисциплины	16
11. Особенности освоения дисциплины инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья	17

1. Перечень планируемых результатов освоения дисциплины

Цель изучения дисциплины – углубленное изучение наиболее важных и актуальных теоретических и практических вопросов, охватываемых паспортом специальности 1.4.3 Органическая химия, приобретение навыков использования научных методов и средств для решения теоретических и прикладных задач научной специальности, подготовка к сдаче кандидатского экзамена по специальности «Органическая химия».

Задачи изучения дисциплины:

- углубление и расширение теоретических знаний по органической химии;
- овладение методами и средствами научного исследования в органической химии;
- систематизация знаний в области органической химии;
- подготовка к сдаче кандидатского экзамена по органической химии.

В результате освоения образовательной программы аспирантуры аспирант должен продемонстрировать следующие результаты освоения дисциплины «Органическая химия»:

- способность демонстрировать и применять углубленные знания в профессиональной деятельности в области органической химии;
- способность адаптировать новое знание в узкопрофессиональной и междисциплинарной деятельности в области органической химии;
- способность к самостоятельному построению и аргументированному представлению научной гипотезы;
- свободное владение всеми разделами органической химии, умение ориентироваться в разнообразии методологических подходов.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина «Органическая химия» относится к образовательному компоненту программы аспирантуры и представляет обязательные элективные дисциплины, направленные на подготовку к сдаче кандидатских экзаменов. Дисциплина изучается на 2 курсе в 3 и 4 семестрах.

Полученные в процессе изучения дисциплины «Органическая химия» знания, умения и навыки могут быть использованы в научно-исследовательской работе аспиранта.

3. Объем дисциплины

Вид учебной работы	Всего, академических часов
	Очная форма обучения
Общая трудоемкость дисциплины (зачетных единиц/ академических часов)	5/ 180
Контактная работа с преподавателем:	40
Обзорно-установочные лекции и консультации	40
Самостоятельная работа	104
Форма промежуточной аттестации - кандидатский экзамен (4 сем.)	36

Рабочая программа дисциплины рассчитана на 5 ЗЕТ (**180** час.), из них около 20% могут составлять аудиторные занятия, включая обзорно-установочные лекции, консультации с преподавателем. Основная часть работы аспиранта является самостоятельной и включает изучение рекомендованной преподавателем литературы, работу с источниками, подготовку к кандидатскому экзамену.

Обзорно-установочные лекции и консультации могут проводиться, в том числе, с использованием дистанционных образовательных технологий, электронного обучения.

4. Содержание дисциплины

4.1. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Обзорно-установочные лекции, консультации акад. часы	Самостоятельная работа, акад. часы
1	Современные представления о природе химической связи	4	10
2	Конформация. Связь конформации и реакционной способности. Стереохимия	4	10
3	Общие принципы реакционной способности	4	10
4	Основные типы промежуточных частиц	4	10
5	Нуклеофильные и электрофильные реакции	4	10
6	Элиминирование, присоединение	4	10
7	Синхронные процессы	4	10
8	Основные методы органического синтеза	4	14
9	Идентификация органических соединений	4	10
10	Доказательство строения органических соединений	4	10

4.2. Обзорно-установочные лекции

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
1	Современные представления о природе химической связи А. Современные представления о природе химической связи, типы связей – ионная, ковалентная, семиполярная, координационная. Теория электронных смещений, статические и динамические эффекты. Энергия, полярность и поляризуемость связей и групп. Б. 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	4

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
	<p>квантовой теорий. Компромиссные подходы (локализованные связи, гибридизация, учет частичной делокализации на примере s-, p-приближения). В. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутadiен, их MO). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью, электронные концепции. Бензол, нафталин, азулен, ароматические гетероциклы, катионоидные и анионоидные ароматические системы (циклопентадиенил-анион, циклопропенильный и циклогептатриенильный катионы). Ароматические металлоорганические системы (металлоцены). Мезоионные соединения (сидноны). Антиароматичность.</p>	
2	<p>Конформация. Связь конформации и реакционной способности. Стереохимия</p> <p>А. 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. Трансаннулярное и другие типы взаимодействия.</p> <p>Б. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стереоэлектронный контроль в различных типах реакций.</p> <p>В. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойных связей, номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.</p> <p>Г. Энантиомерия, понятие о конфигурации. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы. Номенклатура оптических изомеров.</p> <p>Д. Способы получения оптически активных веществ: разделение рацематов, асимметрический синтез. Понятие об асимметрическом неуглеродном атоме с пентакоординацией в пермутационном процессе. Хиральные амины, соли аммония, сульфоксиды, соли сульфония. Хиральные аллены. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме. Стереохимия. Реальная геометрия органических молекул разных классов, типовые углы между связями. Взаимодействие несвязанных групп и атомов, Ван-дер-ваальсовы радиусы.</p>	4
3	<p>Общие принципы реакционной способности</p> <p>А. Классификация реакций: по типу разрыва связей, по типу механизма. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата (постулат Хэммонда).</p> <p>Б. Теория переходного состояния. Гиперповерхность энергии, координата реакции и изменение энергии вдоль нее. Переходное</p>	4

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
	<p>состояние, интермедиаты, промежуточные комплексы. Сложные многостадийные реакции. Свободная энергия активации, энтальпия и энтропия активации. Кинетика простых реакций, методы экспериментального изучения кинетики и механизма реакций.</p> <p>В. Статический подход к проблеме реакционной способности. Оценка распределения электронной плотности на основе электронных эффектов.</p> <p>Г. 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>Д. Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.</p> <p>Е. 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>	
4	<p>Основные типы промежуточных частиц</p> <p>А. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворах (с помощью суперкислот, образование при сольволизе тозилатов и галогенидов, дезаминировании) и в газовой фазе (масс-спектрометрия, ионы CH_3^+ и CH_5^+). Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных видов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Строение карбокатионов (УФ- и ЯМР ^1H спектры, геометрия), понятие о неклассических ионах на примере норборнил-катиона и фенониевого катиона. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах.</p> <p>Б. Карбанионы. Кислотность C–H-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 ониевыми группами: сульфониевыми, фосфониевыми и сульфоксониевыми.</p> <p>В. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов. Карбеноиды. Изоэлектронные аналоги карбенов – нитрены, способы их генерации и основные свойства.</p> <p>Г. Свободные радикалы и родственные частицы. 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.</p>	4

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
	<p>Аутоокисление углеводов, простых эфиров, альдегидов; практическая значимость этих реакций. Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом электрона, их электронная структура, типичные примеры.</p>	
5	<p>Нуклеофильные и электрофильные реакции</p> <p>А. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2, 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 содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп. Перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре. Типовые механизмы нуклеофильного замещения у sp^2-гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона, сольволиз трифторметилсульфонатов. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре: механизмы S_N1, S_NAr (ареновый), ариновый (механизм отщепления – присоединения, дегидробензол), $S_{RN}1$. Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в гетероциклах. Нуклеофильное замещение водорода.</p> <p>Б. Электрофильное замещение у атома углерода. Типы механизмов замещения у насыщенного атома углерода: S_E2, S_E1. 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. Типовой механизм S_EAr – путь через π- и σ-комплексы (присоединение – отщепление). Генерирование 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 бензольном ядре и в гетероциклах, их механизмы и кинетика. Кинетические изотопные эффекты.</p>	4
6	<p>Элиминирование, присоединение</p> <p>А. Реакции элиминирования. Механизмы гетеролитического отщепления: $E1$ и $E2$. Стереохимия и стереоэлектронные требования при $E2$-элиминировании. Зависимость скорости реакции и структуры образующихся при этом соединений от механизма. Термическое син-отщепление (разложение ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбокислирование β-кетокислот.</p> <p>Б. Присоединение по кратным связям. Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова), его объяснение. Стереоспецифичность и</p>	4

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
	<p>стереоселективность. Присоединение к сопряженным кратным связям.</p> <p>В. Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Нуклеофильное присоединение по C=O связи. Типовые реакции: присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получения ацеталей. Конденсации альдегидов и кетонов, их механизмы. Конденсация производных кислот.</p> <p>Г. Нуклеофильные перегруппировки. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Генерация интермедиата, классификация перегруппировок по типам структуры и реагента: перегруппировки Демьянова, пинаколиновая и ретропинаколиновая, Вагнера, Мейервейна, механизмы и стереоэлектронные требования. Перегруппировки с миграцией к атому азота: Гофмана, Курциуса, Бекмана. Реакция Байера-Виллигера.</p>	
7	<p>Синхронные процессы</p> <p>А. Синхронные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана, понятия о корреляционных диаграммах, теории граничных орбиталей, методе ВМО. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов. Циклоприсоединение, классификация, понятие о супра- и антароповерхностном протекании циклоприсоединения, 2+2- и 2+4-циклоприсоединение. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.</p> <p>Б. Двойственная реакционная способность и таутомерия, соотношение этих понятий. Двойственная реакционная способность амбидентных 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> <p>В. 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>	4
8	<p>Основные методы органического синтеза</p> <p>А. Типы углеродных скелетов и основные пути их построения: реакции конденсации, металлоорганический синтез, реакции теломеризации, циклизации, карбеновый синтез.</p> <p>Б. Характеристика химического, электронного и пространственного строения главных функциональных групп. Влияние углеродного скелета на свойства функций и влияние функций на свойства скелета. Взаимное влияние функций и отражение его в свойствах гетерофункциональных соединений. Функциональные группы, основные пути введения и обмена функциональных групп.</p>	4

№ разд. дисц.	Наименование тем обзорно-установочных лекций	Объем, акад. часы
9	Идентификация органических соединений Принципы использования физических методов для идентификации и установления строения. ЯМР, ЭПР, масс-спектрометрия, дипольные моменты, ИК- и электронная спектроскопия. Физические основы методов и принципы использования их в органической химии. Возможности методов.	4
10	Доказательство строения органических соединений Конкретные примеры комплексного применения химических, физико-химических и физических методов при определении строения органических веществ.	4

4.3. Самостоятельная работа аспирантов

№ разд. дисц.	Наименование тем для самостоятельной работы	Объем, акад. часы
1	Современные представления о природе химической связи А. Современные представления о природе химической связи, типы связей – ионная, ковалентная, семиполярная, координационная. Теория электронных смещений, статические и динамические эффекты. Энергия, полярность и поляризуемость связей и групп. Б. 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). В. Понятие о сопряжении в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе Хюккеля (аллильная система, бутadiен, их МО). Ароматичность: чисто химическое понимание, связанное с реакционной способностью, электронные концепции. Бензол, нафталин, азулен, ароматические гетероциклы, катионоидные и анионоидные ароматические системы (циклопентадиенил-анион, циклопропенильный и циклогептатриенильный катионы). Ароматические металлоорганические системы (металлоцены). Мезоионные соединения (сидноны). Антиароматичность.	10
2	Конформация. Связь конформации и реакционной способности. Стереохимия А. 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. Трансаннулярное и другие типы взаимодействия.	10

№ разд. дисц.	Наименование тем для самостоятельной работы	Объем, акад. часы
	<p>Б. Связь конформации и реакционной способности. Стерический и стереоэлектронный контроль в различных типах реакций.</p> <p>В. Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Барьеры вращения вокруг двойных связей, номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов. Атропоизомерия, относительность понятий конформации и конфигурации.</p> <p>Г. Энантиомерия, понятие о конфигурации. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы. Номенклатура оптических изомеров.</p> <p>Д. Способы получения оптически активных веществ: разделение рацематов, асимметрический синтез. Понятие об асимметрическом неуглеродном атоме с пентакоординацией в пермутационном процессе. Хиральные амины, соли аммония, сульфоксиды, соли сульфония. Хиральные аллены. Установление относительной и абсолютной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме. Стереохимия. Реальная геометрия органических молекул разных классов, типовые углы между связями. Взаимодействие несвязанных групп и атомов, Ван-дер-ваальсовы радиусы.</p>	
3	<p>Общие принципы реакционной способности</p> <p>А. Классификация реакций: по типу разрыва связей, по типу механизма. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата (постулат Хэммонда).</p> <p>Б. Теория переходного состояния. Гиперповерхность энергии, координата реакции и изменение энергии вдоль нее. Переходное состояние, интермедиаты, промежуточные комплексы. Сложные многостадийные реакции. Свободная энергия активации, энтальпия и энтропия активации. Кинетика простых реакций, методы экспериментального изучения кинетики и механизма реакций.</p> <p>В. Статический подход к проблеме реакционной способности. Оценка распределения электронной плотности на основе электронных эффектов.</p> <p>Г. 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>Д. Принцип ЖМКО. Примеры использования этого подхода.</p> <p>Е. 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>	10
4	<p>Основные типы промежуточных частиц</p> <p>А. Карбокатионы. Генерация карбокатионов в растворах (с помощью суперкислот, образование при сольволизе тозилатов и галогенидов, дезаминировании) и в газовой фазе (масс-спектрометрия, ионы CH_3^+ и</p>	10

№ разд. дисц.	Наименование тем для самостоятельной работы	Объем, акад. часы
	<p>CH₅⁺). Стабильность карбокатионов, влияние на нее различных видов сопряжения, пространственных и электронных факторов; влияние среды. Строение карбокатионов (УФ- и ЯМР ¹H спектры, геометрия), понятие о неклассических ионах на примере норборнил-катиона и фенониевого катиона. Основные типы реагирования карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные перемещения в карбокатионах.</p> <p>Б. Карбанионы. Кислотность C–H-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 ониевыми группами: сульфониевыми, фосфониевыми и сульфоксониевыми.</p> <p>В. Карбены. Их электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов. Карбеноиды. Изоэлектронные аналоги карбенов – нитрены, способы их генерации и основные свойства.</p> <p>Г. Свободные радикалы и родственные частицы. 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 углеводов, простых эфиров, альдегидов; практическая значимость этих реакций. Катион- и анион-радикалы. Комплексы с переносом электрона, их электронная структура, типичные примеры.</p>	
5	<p>Нуклеофильные и электрофильные реакции</p> <p>А. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2, 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 содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп. Перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Нуклеофильное замещение при кратной связи и в ароматическом ядре. Типовые механизмы нуклеофильного замещения у sp²-гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение). Проблема винилкатиона, сольволиз трифторметилсульфонатов. Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре: механизмы S_N1, S_NAr (ареновый), ариновый (механизм отщепления – присоединения, дегидробензол), S_{RN}1. Катализ переходными металлами при ароматическом нуклеофильном замещении (реакция Ульмана). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в гетероциклах. Нуклеофильное замещение водорода.</p> <p>Б. Электрофильное замещение у атома углерода. Типы механизмов замещения у насыщенного атома углерода: S_E2, S_E1. Проблемы</p>	10

№ разд. дисц.	Наименование тем для самостоятельной работы	Объем, акад. часы
	<p>нуклеофильного катализа в электрофильном замещении. Типовые реакции. Влияние структуры и среды на ход реакции. Замещение у олефинового атома углерода. Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Типовой механизм S_EAg – путь через π- и σ-комплексы (присоединение – отщепление). Генерирование 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 бензольном ядре и в гетероциклах, их механизмы и кинетика. Кинетические изотопные эффекты.</p>	
6	<p>Элиминирование, присоединение</p> <p>А. Реакции элиминирования. Механизмы гетеролитического отщепления: E1 и E2. Стереохимия и стереоэлектронные требования при E2-элиминировании. Зависимость скорости реакции и структуры образующихся при этом соединений от механизма. Термическое син-отщепление (разложение ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбоксилирование β-кетокислот.</p> <p>Б. Присоединение по кратным связям. Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, региоселективность присоединения (правило Марковникова), его объяснение. Стереоспецифичность и стереоселективность. Присоединение к сопряженным кратным связям.</p> <p>В. Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Нуклеофильное присоединение по C=O связи. Типовые реакции: присоединение оснований, псевдокислот, металлоорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получения ацеталей. Конденсации альдегидов и кетонов, их механизмы. Конденсация производных кислот.</p> <p>Г. Нуклеофильные перегруппировки. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Генерация интермедиата, классификация перегруппировок по типам структуры и реагента: перегруппировки Демьянова, пинаколиновая и ретропинаколиновая, Вагнера, Мейервейна, механизмы и стереоэлектронные требования. Перегруппировки с миграцией к атому азота: Гофмана, Курциуса, Бекмана. Реакция Байера-Виллигера.</p>	10
7	<p>Синхронные процессы</p> <p>А. Синхронные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана, понятия о корреляционных диаграммах, теории граничных орбиталей, методе ВМО. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов. Циклоприсоединение, классификация, понятие о супра- и антартаповерхностном протекании циклоприсоединения, 2+2- и 2+4-циклоприсоединение. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.</p> <p>Б. Двойственная реакционная способность и таутомерия, соотношение этих понятий. Двойственная реакционная способность амбидентных</p>	10

№ разд. дисц.	Наименование тем для самостоятельной работы	Объем, акад. часы
	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. В. 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.	
8	Основные методы органического синтеза А. Типы углеродных скелетов и основные пути их построения: реакции конденсации, металлорганический синтез, реакции теломеризации, циклизации, карбеновый синтез. Б. Характеристика химического, электронного и пространственного строения главных функциональных групп. Влияние углеродного скелета на свойства функций и влияние функций на свойства скелета. Взаимное влияние функций и отражение его в свойствах гетерофункциональных соединений. Функциональные группы, основные пути введения и обмена функциональных групп.	14
9	Идентификация органических соединений Принципы использования физических методов для идентификации и установления строения. ЯМР, ЭПР, масс-спектрометрия, дипольные моменты, ИК- и электронная спектроскопия. Физические основы методов и принципы использования их в органической химии. Возможности методов.	10
10	Доказательство строения органических соединений Конкретные примеры комплексного применения химических, физико-химических и физических методов при определении строения органических веществ.	10

5. Порядок проведения промежуточной аттестации

Промежуточная аттестация по дисциплине проводится в форме кандидатского экзамена в соответствии с избранной специальностью.

Экзамен предусматривают выборочную проверку освоения предусмотренных результатов обучения по дисциплине и комплектуется вопросами, представленными в программе кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.3 Органическая химия.

6. Рекомендуемая литература

а) печатные издания

1. Денисов, В.Я. Органическая химия / В.Я. Денисов, Д.А. Мурышкин, Т.В. Чуйкова. – Москва: Высшая школа, 2009. – 544 с. – ISBN 978-5-06-005743-0.

2. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян., А.Т. Трощенко. – 5-е издание, переработанное и дополненное. – Москва: Альянс, 2015. – 624 с. – ISBN 978-5-903034-99-4.

3. Альбицкая, В.М. Задачи и упражнения по органической химии / В.М. Альбицкая, В.И. Серкова. – Москва: Альянс, 2014. – 207 с. – ISBN 978-5-903034-59-8.

4. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – Москва: Высшая школа, 2003. – 768 с. – ISBN 5-06-003630-8.

5. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – Москва: БИНОМ, 2004. – ISBN 5-94774-109-1. Ч. 1. – 567 с. – ISBN 5-94774-110-5; Ч. 2. – 623 с. – ISBN 5-94774-111-3; Ч. 3. – 544 с. – ISBN 5-94774-112-1; Ч. 4. – 726 с. – ISBN 5-94774-113-Х.

6. Марч, Дж. Органическая химия. В 4-х т. (пер. с англ. 3-го изд., 1984 г.) / Дж. Марч. – Москва: Мир, 1987-1988. Т. 1. – 381 с.; Т. 2. – 504 с.; Т. 3. – 459 с.; Т. 4. – 468 с.

7. Травень, В.Ф. Органическая химия / В.Ф. Травень. – Москва: Академкнига, 2004. Т. 1. – 728 с. – ISBN 5-94628-068-6; Т. 2. – 583 с. – ISBN 5-94628-172-0.

б) электронные издания

1. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2011. – 848 с. – ISBN 978-5-8114-1069-9 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: [ЭБС Лань \(lanbook.com\)](http://ЭБС Лань (lanbook.com)) (дата обращения: 10.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

2. Денисов, В.Я. Сборник задач по органической химии: Учебное пособие / В.Я. Денисов, Д.Л. Мурышкин, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова. – Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2014. – 848 с. – ISBN 978-5-8114-1582-3 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: [ЭБС Лань \(lanbook.com\)](http://ЭБС Лань (lanbook.com)) (дата обращения: 10.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

3. Пресс, И.А. Основы органической химии для самостоятельного изучения: учебное пособие для вузов / И.А. Пресс. – Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2022. – 432 с. – ISBN 978-5-8114-9575-7 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: [ЭБС Лань \(lanbook.com\)](http://ЭБС Лань (lanbook.com)) (дата обращения: 10.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

4. Щеголев, А.Е. Органическая химия. Механизмы реакций: учебное пособие для вузов / А.Е. Щеголев, Н.М. Чернов. – Издательство «Лань», 2020. – 132 с. – ISBN 978-5-8114-6642-9 // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: [ЭБС Лань \(lanbook.com\)](http://ЭБС Лань (lanbook.com)) (дата обращения: 10.03.2022). – Режим доступа: по подписке.

5. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – Москва: БИНОМ, 2004. – ISBN 5-94774-109-1. Ч. 1. – 567 с. – ISBN 5-94774-110-5; Ч. 2. – 623 с. – ISBN 5-94774-111-3; Ч. 3. – 544 с. – ISBN 5-94774-112-1; Ч. 4. – 726 с. – ISBN 5-94774-113-Х // URL: [О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин | Химия \(vk.com\)](http://О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин | Химия (vk.com)) (дата обращения 10.03.2022). – Режим доступа: свободный.

6. Смит, М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4-х т. 2-е изд. (пер. с англ. 7-го изд., 2012 г.) / М. Смит. – Москва: Лаборатория знаний, 2020. – ISBN 978-5-906828-12-5. Т. 1. – 458 с. – ISBN 978-5-906828-13-2; Т. 2. – 539 с. – ISBN 978-5-906828-14-9; Т. 3. – 550 с. – ISBN 978-5-906828-15-6; Т. 4. – 511 с. – ISBN 978-5-906828-16-3 // URL: [Органическая химия Дж. Марча \(К. Смит\).zip — Яндекс.Диск \(yandex.ru\)](http://Органическая химия Дж. Марча (К. Смит).zip — Яндекс.Диск (yandex.ru)). – Режим доступа: свободный.

7. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Электронная библиотека СПбГТИ (ТУ) «БИБЛИОТЕХ»;

2. Информационно-справочные поисковые системы и базы данных в сети Интернет;
3. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru>

8. Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Методические указания для аспирантов по организации самостоятельной работы по дисциплине, включая перечень тем самостоятельной работы, размещены в электронной информационно-образовательной среде СПбГТИ(ТУ) на сайте Медиа: <http://media.technolog.edu.ru>

Планирование времени, необходимого на изучение данной дисциплины, лучше всего осуществлять на оба семестра, предусматривая при этом регулярное повторение пройденного материала.

Основными условиями правильной организации учебного процесса для аспирантов является:

- плановость в организации учебной работы;
- серьезное отношение к изучению материала;
- постоянный самоконтроль.

В ходе обзорно-установочных лекций преподаватель излагает и разъясняет основные, наиболее сложные понятия темы, а также связанные с ней теоретические и практические проблемы, дает рекомендации на выполнение самостоятельной работы.

В ходе лекций аспирантам рекомендуется:

- вести конспектирование учебного материала;
- обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений или процессов, научные выводы и практические рекомендации по их применению;
- задавать преподавателю уточняющие вопросы.

Самостоятельная работа – ключевой аспект освоения аспирантом дисциплины «Физическая химия», основывающийся на понимании материала, излагаемого в ходе обзорно-установочных лекций, самостоятельном поиске, подборе и обработке информации. При этом значительную часть необходимых для освоения курса данных необходимо будет найти в научной литературе.

9. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

9.1. Информационные технологии

В учебном процессе по данной дисциплине предусмотрено использование информационных технологий:

- чтение лекций с использованием слайд-презентаций;
- взаимодействие с аспирантом посредством электронно-информационной образовательной среды.

9.2. Программное обеспечение

Windows XP Starter Edition. (Государственный контракт № 24 от 14.09.2007, срок действия – бессрочно), Microsoft Office (Microsoft Excel): Office 2007 Russian OLP NL AE (Государственный контракт № 24 от 14.09.2007, срок действия – бессрочно), Office Std 2013 Rus OLP NL (Контракт № 02(03)15 от 15.01.2015, срок действия -20 лет), LibreOffice (открытая лицензия), стандартные компьютерные программы, находящиеся в свободном доступе, в частности, Mathcad 14. Professional, Microsoft Excel, Image J.

9.3. Информационные справочные системы

Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru>

10. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Для ведения лекций используется аудитория, оборудованная средствами оргтехники, на 15 посадочных мест.

Материально-техническое обеспечение дисциплины: доступ к фондам учебных пособий, библиотечным фондам с периодическими изданиями по соответствующим темам, наличие компьютеров, подключенных к сети Интернет и оснащенных средствами медиапрезентаций (медиакоммуникаций).

11. Особенности освоения дисциплины инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья

Для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями учебные процесс осуществляется в соответствии с Положением об организации учебного процесса для обучения инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья СПбГТИ(ТУ), утвержденным ректором 28.08.2014 г.