

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Чл.-корр. РАН



И.Л. Федюшкин

«04» *сентября* 2015 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

«АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В СОВРЕМЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

Б1.В.ОД.3 «Вариативная часть»; раздел «Обязательные дисциплины» основной профессиональной образовательной программы высшего образования - программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации **04.06.01 Химические науки**

Направленность (профиль) **02.00.03 «Органическая химия»**

Форма обучения **очная**

Нижний Новгород

2015

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 г. № 869.

Разработчики:

Ведущий научный сотрудник ЛХЭОС, д.х.н. А.В. Пискунов

Программа принята на заседании ученого совета ИМХ РАН

Протокол № 10 от « 24 » июня 2015 г.

Ученый секретарь, к.х.н.



К.Г. Шальнова

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины:

Формирование компетенций в области новейших тенденций синтетической органической химии (реакции циклизации, микроволновых процессов, синтез защитных групп).

Задачи дисциплины:

- Ознакомить обучающихся с современными методами синтеза карбо- и гетероциклических производных;
- Сформировать представления об основных способах получения олефинов;
- Ознакомить с фундаментальными основами механизмов протекания сигматропных перегруппировок;
- Сформировать навыки синтеза целевых органических соединений с использованием различных защитных групп.

2. Место дисциплины в структуре ООП ВО

Настоящая дисциплина «Актуальные проблемы в современной органической химии» представляет собой модуль основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки *04.06.01 «Химические науки»* по специальности *02.00.03 «Органическая химия»*.

Для успешного усвоения дисциплины аспирант должен знать базовые положения следующих дисциплин:

- "Органическая химия" (теоретические представления органической химии, знания о составе, строении и свойствах основных классов органических соединений, владение основами органического синтеза, основные положения о механизмах органических реакций);
- "Химия элементарорганических соединений" (теоретические представления о природе связи и закономерностях структурного строения органических соединений переходных и непереходных металлов, химические свойства элементарорганических соединений).

3 Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

(УК-1) Способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях;

(ОПК-1) Способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в физической химии с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий.

(ПК-1) Обладание представлениями о фундаментальных основах органической химии; владение формами и методами научного познания;

(ПК-2) Владение основными синтетическими методами получения органических соединений, понимание химических аспектов технологии с учетом сырьевых и энергетических затрат;

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Знать: особенность протекания органических реакций в микроволновом поле; методы защиты функциональных групп различных классов органических соединений.

Уметь: подбирать методы защиты функциональных групп различных классов органических соединений.

Владеть: информацией об использовании сигматропных перегруппировок в синтезе различных производных, современными методами синтеза циклических производных.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц (144 часов).

Дисциплина изучается в 3 и 4 семестре (2 год обучения). Дисциплина состоит из 7 разделов.

4.1. Структура дисциплины.

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб/ сем.	Прак.	КСР.		
1	Актуальные проблемы в современные органической химии	144	72	70	-	-	2	72	Зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы и трудоемкость (в часах)				Самостоят. работа
		Лек.	Лаб./ сем.	Пр.	КСР	
1	Ароматическое нуклеофильное замещение и нуклеофильное присоединение	10	-	-	-	10
2	Современные методы синтеза циклических производных	10	-	-	-	10
3	Каталитические методы в синтезе карбо- и гетероциклов	10	-	-	1	10
4	Реакции олефинирования	10	-	-	-	10
5	Сигматропные перегруппировки	10	-	-	-	10
6	Эффекты микроволнового поля в органическом синтезе	10	-	-	-	10
7	Защитные группы в органическом синтезе	10	-	-	1	12

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и т.д.)
1	Ароматическое нуклеофильное замещение и нуклеофильное присоединение	Ипсо-нуклеофильное замещение. Прямое ароматическое нуклеофильное замещение. Окислительное ароматическое нуклеофильное замещение. Викариозное ароматическое нуклеофильное замещение. Теле- и кин-реакции. Реакции ANRORC. Сравнение полярности и результатов ароматического нуклеофильного и электрофильного замещения. Пути превращений π -ареновых комплексов переходных металлов. Реакционная способность карбанионов по отношению к арентрикарбонильным комплексам хрома (реакции нуклеофильного замещения, реакции нуклеофильного присоединения, реакции нуклеофильного присоединения, сопровождающиеся карбонилированием, реакции Ad_N/Ad_E , Ad_N /протонирование). Механизмы указанных превращений, влияние нуклеофилов, лигандов, уходящих групп, условий реакций на их протекание. Асимметрическая индукция в реакциях деароматизации.	Лекции, самостоятельная работа
2	Современные	Эмпирические правила Балдвина. Эндо- и	Лекции,

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и.т.д.)
	методы синтеза циклических производных	<p>экзо-замыкание циклов с участием атомов углерода, находящихся в sp^3, sp^2 и sp-гибридных состояниях (благоприятные и неблагоприятные пути циклизации). Синтез трехчленных циклов. Циклопропаны. Реакции с участием карбенов. Применение диазопроизводных. Реакция Симонса-Смита (1,1-дигалогеналканы в присутствии цинк-медных пар). Применение илидов серы и фосфора. Реакции γ-элиминирования (синтез хризантемовой кислоты). Циклоприсоединение [2+1]. Азиридины Синтезы с применением олефинов и карбеновых иминных комплексов меди. Иминный метод с участием сераорганических илидов. Эпоксиды Метод Якобсена. Реакция Шарплесса. Илидный метод. Синтез четырехчленных циклов. Циклобутаны. Ацилоиновая конденсация. Фотоциклизация [2+2] (правило Вудворда-Гофмана). Реакция Мак-Мюрри (циклизация γ-дикарбонильных производных в присутствии хлорида титана). Лактоны: Фотохимическое циклоприсоединение [2+2] (реакция Патерно-Бючи). Циклоприсоединение [2+2], катализируемое кислотами Льюиса. Реакция Вильямсона (циклизация 3-гидроксиацилгалогенидов). Синтез лактамов: Иминный и изоцианатный методы. Циклоприсоединение [2+2]. Синтез пятичленных циклов Циклопентаны. Термические перегруппировки винилциклопропанов. Циклоприсоединение [3+2]. Циклизация β-дикетонов. Циклизация Назарова. Радикальная циклизация 4-галогензамещенных олефинов. Реакция Дикманна (конденсация с участием дикарбонильных соединений: внутримолекулярный и межмолекулярные варианты).</p>	самостоятельная работа

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и.т.д.)
		<p>Синтез шестичленных циклов. Циклогексаны. Реакция Дильса-Альдера. Циклизация Робинсона. Реакция Дикманна. Конденсация МакМюрри. Ацилоиновая конденсация. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение. Радикальная циклизация 5-галогензамещенных олефинов. Внутримолекулярная реакция Фриделя-Крафтса. Реакции метатезиса. Шестичленные гетероциклы Гетеро-Дильс-Альдер. Нуклеофильная аллильная циклизация.</p> <p>Синтез больших циклов (более 9 атомов в цикле). Циклизация в присутствии кислот Льюиса. Внутримолекулярное присоединение с участием аллильных производных олова. Реакции метатезиса. Пинаколиновая конденсация МакМюрри.</p>	
3	Каталитические методы в синтезе карбо- и гетероциклов.	<p>Классификация синтетических методов. Синтезы на основе диенов-1,6 еп-1-инов-6, содержащих уходящие группы, реакция [2+2+1] циклоприсоединения Пуассона-Кханда. [2+2+2]-циклоприсоединение. Внутримолекулярные реакции алкенов, алленов и алкинов, содержащих N-H, OH, C=O и C=N фрагменты (Pd(0), Pd(II), комплексы лантаноидов).</p> <p>Внутримолекулярное циклоприсоединение соединений, содержащих кратные C-C и C-Гетероатом связи ([2+2]-, [2+2+1]-, [2+2+2]-циклоприсоединение, гетеро-Дильс-Альдер). Внутримолекулярная циклизация с участием арил- и винилгалогенидов (каталитические реакции Сузуки, Стиле, Негиши, Соногашира, Хека, C-H активации). Внутримолекулярные реакции эпоксидов, азиридинов и тиранов.</p> <p>Циклизация с участием π-аллильных азидных интермедиатов. Каталитические внутримолекулярные реакции диазопроизводных.</p>	Лекции, самостоятельная работа
4	Реакции олефинирования	<p>Реакция Виттига. Использование нестабилизированных и стабилизированных илидов фосфора. Реакция Кори-Фукса. Реакция Хорнера-Уодсфорта-Эммонса. Реакция Перкова.</p>	Лекции, самостоятельная работа

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и.т.д.)
		Реакция Петерсона. Метод Джулио-Литгоу. Реагенты Тебе и Петасиса. Олефинирование по Эшенмозеру.	
5	Сигматропные перегруппировки	[3,3]-Сигматропные перегруппировки. Реакция Кляйзена (синтез аллил-виниловых эфиров, использование ацеталей, кетенов, применение орто-эфиров). Реакции Джонсона-Кляйзена и Айрленда-Кляйзена. Перегруппировки Кляйзена, катализируемые кислотами Льюиса. Перегруппировки гетеро-Кляйзена. Перегруппировки Коупа, окси-Коупа и их синтетические возможности (синтез ациклических, циклических и полициклических производных, каскадные превращения). Комбинации реакций окси-Коупа и Манниха. Перегруппировки Овермана, Мислоу-Эванса, Кэрролла, Эшенмозер-Кляйзена, Виттига.	Лекции, самостоятельная работа
6	Эффекты микроволнового поля в органическом синтезе	Аппаратура для проведения органического синтеза в микроволновом поле. Основы микроволнового эффекта. Эффект локального перегрева. Влияние среды, типа субстратов, механизмов процессов и полярности переходных состояний на эффективность реакций в микроволновом поле и их селективность.	Лекции, самостоятельная работа
7	Защитные группы в органическом синтезе.	Защитные группы в органическом синтезе. Случаи, требующие применения защитных групп. Классификация защитных групп. Защитные группы с горизонтальной и отроgonальной стабильностью. Защитные группы, чувствительные к кислотам, основаниям, фторид ионам, к восстановлению, к окислению. Принципы применения защитных групп с различной стабильностью. Защитные группы для различных функциональных фрагментов и методы их снятия: для спиртов и фенолов, аминов, альдегидов и кетонов, кислот и алкинов.	Лекции, самостоятельная работа

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Лекции читаются с использованием современных мультимедийных возможностей (слайды подготовлены с помощью программного пакета Microsoft Office PowerPoint) и проекционного оборудования.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Целью самостоятельной работы является овладение навыками работы с литературой (в читальном зале библиотеки, с доступом к ресурсам Интернет), более углубленное изучение отдельных разделов дисциплины при подготовке к практическим занятиям, лекциям, при выполнении индивидуальных заданий. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций.

Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме собеседования, контроля самостоятельной работы.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса.

Критерии оценок выполнения задания:

Зачтено	Знание основного содержания разделов дисциплины, допускаются неточности, нарушения в последовательности изложения материала. Правильное применение теоретических знаний для решения практических задач. Допускаются незначительные ошибки в решении расчетных задач.
Незачтено	Не знает значительной части основного содержания разделов дисциплины. Имеющихся знаний недостаточно для освоения дисциплин последующих курсов. Не может решать простые основные расчетные и качественные задачи.

Вопросы для самоконтроля:

1. Механизм ароматического нуклеофильного замещения.
2. Реакции синтеза малых циклов.
3. Каталитические методы в синтезе карбо- и гетероциклов.
4. Внутримолекулярная циклизация с участием арил- и винилгалогенидов
5. Пути превращений π -ареновых комплексов переходных металлов.
6. Эмпирические правила Балдвина.
7. Реакции эпоксидирования.
8. Реакция Виттига и ее применение в синтезе.
9. Перегруппировки Кляйзена, катализируемые кислотами Льюиса.
10. Перегруппировки Коупа, окси-Коупа и их синтетические возможности.
11. Перегруппировки Овермана, Мислоу-Эванса, Кэрролла, Эшенмозер-Кляйзена, Виттига.
12. Эффекты микроволнового поля в органическом синтезе.
13. Классификация защитных групп, используемых в органическом синтезе.
14. Защитные группы для различных функциональных фрагментов и методы их снятия.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. В. Смит, Л. Бочков, Р. Кейпл, Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001.
2. В.А. Смит, А.Д. Дильман, Основы современного органического синтеза, М.: Бинوم, 2009.
3. Дж. Марч, Органическая химия, 4т. М.: Мир, 1989.
4. Stereochemistry of Organic Compounds / E.L.Eliel, S.H.Wilen.- N.Y.: Wiley, 1994.
5. Химическая Энциклопедия; т. 1-5; М.: Большая Российская Энциклопедия; 1988-1998.

б) дополнительная литература:

1. Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis / Ed. M.Beller, C.Bolm.- N.Y.: Wiley, 1998.
2. H.O. House, Modern Synthetic reactions, W.A.Benjamin, 1972.
3. S.F.Dyke, The Chemistry of Enamines, Cambridge Univ. Press, 1973.
4. T-L.Ho, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, N.Y.: Academic Press, 1977.
5. Paul R. Jenkins, Organometallic Reagents in Synthesis, Oxford Univ. Press, 1992.
6. A.Suzuki, In Metal-catalyzed Cross-copling Reactions, Weinhhheim: Wiley-VCH, 1998, 167-202.
7. V.Farina, V.Krishnamurthy, W.J.Scott, The Stille Reaction, N.Y.: Wiley, 1998.

8. J.-P.Finet, Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds, Oxford: Pergamon Press, 1998.
9. Общая органическая химия под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса, М. Химия, т. 1-12, 1981.
10. Дж. Дж. Ли, Именные реакции, Москва, «Бином», 2006.
11. T. W. Green, P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley and Sons, INC, 1999.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Российский информационный портал в области науки, медицины, технологии и образования – e-library.ru

база данных иностранных журналов – sciencedirect.com

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

ИМХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Читальный зал для проведения лекций и семинаров оснащен компьютером и проектором для демонстрации презентаций.

Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет, имеют доступ к международным и российским научным базам данных и электронным библиотекам с основными международными научными журналами.

Работы по получению органических соединений выполняются в специализированных лабораториях, оснащенных стандартным комплексом оборудования как для проведения синтезов, так и для исследования их физико-химических свойств. Работы с использованием МОС проводятся на рабочих местах в рамках тематики научных исследований, как по известным методикам, так и по вновь разрабатываемым.

Инструментальная база ИМХ РАН основана на центре коллективного пользования физическо-химических методов исследования.

Для самостоятельной подготовки обучающиеся используют читальный зал библиотеки.