

**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

«СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ»

Б1.В.ДВ.1 «Вариативная часть»; раздел «Дисциплины по выбору» 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:

Старший научный сотрудник лаборатории ХЭОС, к.х.н.

Н.О. Дружков

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

Цель освоения дисциплины:

Формирование представлений об основных положениях химии радикальных реакций, протекающих в жидкой фазе.

Задачи освоения дисциплины:

- знакомство с методами получения органических пероксидов и их химические свойства, а именно: термораспад и облучение в различных растворителях.
- знакомство с механизмами образования нетрадиционных окислителей, содержащих связанный кислород,
- формирование представлений об общих закономерностях пространственного строения, термораспада, а также реакции окисления различных субстратов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе дисциплин по выбору в Вариативной части образовательной компоненты 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 основные теоретические положения следующих дисциплин:

- "Органическая химия" (теоретические представления органической химии, знания о составе, строении и свойствах основных классов органических соединений, владение основами органического синтеза);
- "Физическая химия" (основы термодинамики, кинетики, владение основными законами физической химии);

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;

УК-4 - готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках;

ОПК-1 - способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий;

ПК-2 - способность ставить и решать инновационные задачи в области органической химии, связанные с получением органических веществ, их практическим применением, определением строения и реакционной способности с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний;

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Знать: основные направления автоокисления элементоорганических соединений и реакции последних с органическими пероксидами;

Уметь: приводить схемы термораспада наиболее важных пероксидов (*трет*-бутилпероксид, *трет*-бутилгидропероксид, пероксид бензоила и ацетила, *трет*-бутилтриоксид, *трет*-бутилгидротриоксид и др.) и дальнейшие превращения образующихся радикалов в различных растворителях; анализировать различные методы синтеза, свойства органических и элементоорганических пероксидов и полиоксидов;

Владеть: навыками анализа реакционной способности как в ряду полиоксидов одного класса, так и при увеличении числа атомов кислорода полиоксидной цепочки от двух до четырех.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы (72 часа). Дисциплина изучается в 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.	Свободно-радикальные реакции в жидкой фазе	72	36	-	35	-	1	36	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	Предмет курса. Классификация и номенклатура органических и элементоорганических пероксидов	-	-	5	-	5
2	Введение О-О группы в органическую молекулу	-	-	5	-	5
3	Структура органических пероксидов	-	-	5	-	5
4	Распад органических пероксидов. Классификация процессов распада.	-	-	5	-	5
5	Реакции металлоорганических соединений с кислородом и пероксидами.	-	-	5	-	5
6	Общие закономерности синтеза различных металлоорганических пероксидов, их гомолитические и гетеролитические превращения.	-	-	4	-	6
7	Органические полиоксиды, методы синтеза, строение и их реакционная способность.	-	-	6	1	5

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий (лекции, семинары и т.д.)
1	Предмет курса. Классификация и номенклатура органических и элементоорганических пероксидов	Классификация и номенклатура органических и элементоорганических пероксидов	Семинары, самостоятельная работа
2	Введение О-О группы в органическую молекулу	Получение пероксида водорода (электрохимический метод, окисление 2,2-антрахинолов и изопропилового спирта). Сонолиз воды. Автоокисление углеводов. Механизм. Селективность окисления различных С-Н связей. Окисление алканов, алкиларенов (кумол, гексафенилэтан), алкенов (с раскрытием двойных связей и без их участия). Окисление спиртов (различия в	Семинары самостоятельная работа

		<p>случае первичных, вторичных и третичных спиртов), альдегидов, кетонов и простых эфиров.</p> <p>Получение органических пероксидов (ОП) по реакциям нуклеофильного замещения.</p> <p>Алкилирование пероксида водорода и других гидропероксидов. Механизм S_N1 и S_N2. Влияние на скорость процесса строения алкилирующего агента, нуклеофильного субстрата и других факторов. Примеры использования алкилсульфатов, спиртов, простых эфиров, алкилгалогенидов. Ацилирование пероксида водорода, гидропероксидов и перкислот. Типы ацилирующих реагентов и условия их применения.</p> <p>Реакции нуклеофильного присоединения алкенов, карбонильных соединений. Механизм. Влияние строения исходных соединений на скорость реакций. Катализ кислотами и щелочами.</p> <p>Озонирование алкенов, аренов, алканов. Механизм.</p>	
3	Структура органических пероксидов	Внутримолекулярная и межмолекулярная ассоциация. Диэдральный угол. Энергия диссоциации O-O связи.	Семинары, самостоятельная работа
4	Распад органических пероксидов. Классификация процессов распада	<p>4.1. Радикальный распад ОП.</p> <p>Классификация процессов распада по фазовому состоянию, молекулярности, способам инициирования. Типы первичных радикальных продуктов распада.</p> <p>Мономолекулярный распад дибензоилпероксида (ПБ) без растворителя, в CCl_4, стироле, изооктане и аренах.</p> <p>Индукцированный распад в изопропиловом спирте, эфире. Индукцированный распад ПБ в углеводородах и CCl_4 с образованием замещенных бензойных кислот.</p> <p>Особенности разложения диацетилпероксида.</p> <p>Мономолекулярный распад ди-<i>трет</i>-бутилпероксида в газовой фазе, в кумоле, стироле. Индукцированный распад по O-O связи в спиртах, эфире, аминах; по O-O и γ-C-H связям в жидкой фазе без растворителя, в стироле. Индукцированный распад бис(2-метил-2-гексил)пероксида по O-O и ϵ-C-H связям без растворителя.</p> <p>Распад перэфиров. Гомолиз O-O связи и синхронное расщепление O-O и C-C связей.</p> <p>Мономолекулярный распад <i>трет</i>-бутилпер(2-метил-2-фенил)пропионата в</p>	Семинары, самостоятельная работа

		<p>инертном PhCl. Индуцированный распад <i>трет</i>-бутилперацетата по O-O связи в спиртах, эфирах в присутствии Bu_3SnH. Мономолекулярный распад ЦПК в CCl_4, циклогексене. Индуцированный распад ЦПК в бензоле по O-O, β-C-O и δ-C-H связям.</p> <p>Мономолекулярный распад пероксида водорода в воде. Индуцированный распад в спиртах и эфире. Катализ распада H_2O_2 солями железа.</p> <p>4.2. Нерадикальные превращения ОП. Гидропероксиды (распад в присутствии кислот и щелочей).</p> <p>Перкислоты (некаталитический распад, гидролиз в присутствии кислот и щелочей).</p> <p>Диалкилпероксиды (некаталитическая перегруппировка, кислый гидролиз, распад в присутствии щелочей).</p> <p>Диацилпероксиды (некаталитическая перегруппировка, гидролиз под действием кислот и щелочей, перегруппировка в присутствии хлорида алюминия).</p> <p>Перэфиры (некаталитическая перегруппировка, щелочной гидролиз, распад в присутствии кислот и щелочей).</p> <p>Перкарбонаты (распад ЦПК в присутствии AlCl_3).</p>	
5	<p>Реакции металлоорганических соединений с кислородом и пероксидами</p>	<p>МОС I группы. Механизмы автоокисления литийорганических соединений.</p> <p>Особенности окисления α- и γ-дилитиевых и динатриевых МОС. Гетеролитическое взаимодействие алкиллития с гидропероксидами, перкислотами, диацилпероксидами, перэфирами.</p> <p>Гетеролитический и гомолитический путь реакций с диалкилпероксидами.</p> <p>МОС II группы. Влияние на скорость автоокисления МОС природы металла, строения органических лигандов (алкильных, арильных, алкоксигрупп и галогенов). Механизм автоокисления МОС Mg, Zn и Cd в отличие от Hg.</p> <p>Гетеролитическое взаимодействие реактивов Гриньяра с ROOH, HOOH, ПБ, $\text{PhCO}_3\text{Bu-}t$, два направления реакции с ПТБ. Гетеролитические реакции МОС цинка, кадмия с ГПТБ, гомолитические реакции R_2Cd с ПБ. Радикальные превращения в реакциях R_2Hg с ГПТБ, ПТБ и ПБ.</p> <p>МОС III группы. Влияние на скорость</p>	<p>Семинары, самостоятельная работа</p>

		<p>автоокисления МОС природы металла, строения органических лигандов (алкильных, арильных, алкоксигрупп и галогенов), растворителей и добавок оснований Льюиса. Механизм радикального автоокисления R_3M ($M = B, Al, Ga, In$). Отношение к кислороду первичных, вторичных и третичных алкоксидов алюминия. Отличия R_3B от других МОС III группы в реакциях с ОП, содержащими активный атом водорода. Образование продуктов радикальных и гетеролитических превращений в реакциях R_3M ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) с ГПТБ, Et_3Tl с RCO_3H, R_3Al и R_3Tl с ПТБ, R_3Al с ПБ и $PhCO_3Bu-t$. Низкотемпературные иницирующие системы полимеризации на основе R_3M ($M = B, Al$) и элементарорганических пероксидов.</p> <p>МОС IV группы. Автоокисление R_2M ($M = Sn, Pb$). Редокс-реакции диалкилолова с пероксидом водорода, ПТБ и ПБ. Условия и механизм автоокисления Et_4Pb, радикальные реакции R_4M с ПТБ, ПБ и $PhCO_3Bu-t$.</p> <p>МОС V группы. Отношение к кислороду R_5M ($M = P, As, Sb, Bi$). Гомолитические и гетеролитические реакции R_5M с ГПТБ, пентафенилфосфора с кремний- и германийсодержащими гидропероксидами. Механизм радикального автоокисления Alk_3M ($M = P, As, Sb$). Особенности окисления R_3Bi. Механизм реакции R_3M ($M = P, As, Sb, Bi$) с $ROOH$. Влияние строения гидропероксида, строения МОС, катализаторов на скорость окисления. Одностадийный окислительный синтез производных $Sb(V)$, $Bi(V)$ с использованием пероксида водорода и ГПТБ. Гетеролитическое взаимодействие R_3M с перкислотами, ПБ, <i>трет</i>-бутилперацетатом и металлоорганическими пероксидами.</p> <p>Редокс-реакции диалкилсульфидов и диарилсульфидов с ГПТБ и H_2O_2 (некатализируемое, катализируемое кислотами и солями переходных металлов), перкислотами, гидротриоксидами, ПБ.</p>	
6	Общие закономерности синтеза различных металлоорганических	Общие закономерности синтеза различных металлоорганических пероксидов, их гомолитические и гетеролитические превращения	Семинары, самостоятельная работа

	пероксидов, их гомолитические и гетеролитические превращения		
7	Органические полиоксиды, методы синтеза, строение и их реакционная способность	<p>Диоксираны. Непероксидные и пероксидный методы получения.</p> <p>Окисление С-Н связей в насыщенных углеводородах, простых эфирах, реакции эпоксидирования ненасыщенных углеводородов и окисление соединений, содержащих гетероатомы (сера, азот, фосфор). Радикальный и молекулярный механизмы.</p> <p>Карбонилксиды. «Безозоновый» метод генерации. Механизм взаимодействия R_2CO_2 с олефинами.</p> <p>Алкилгидротриоксиды. Механизмы разложения алкил- и элементсодержащих гидротриоксидов. Электрофильное окисление ненасыщенных и гетероорганических соединений.</p> <p>Диалкилтриоксиды. Получение. Свойства и пути разложения. Циклический озонид трифеноксифосфина.</p> <p>Тетраоксиды.</p>	Семинары, самостоятельная работа

5. Образовательные технологии

1. Лекции проводят с использованием современных мультимедийных возможностей (слайды подготовлены с помощью программного пакета Microsoft Office PowerPoint) и проекционного оборудования.
2. Использование специального программного обеспечения и Интернет-ресурсов для обучения в ходе 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 лекциям, при выполнении индивидуальных заданий. Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, научными статьями периодически изданий.

Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контроля самостоятельной работы. По итогам освоения дисциплины в конце семестра предусмотрен зачет.

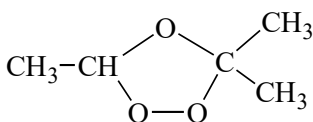
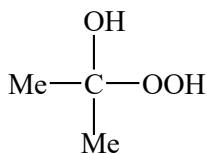
Критерии освоения дисциплины:

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.

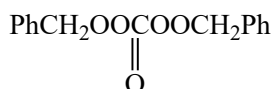
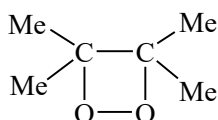
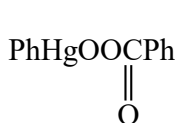
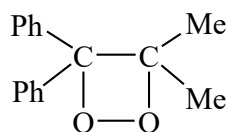
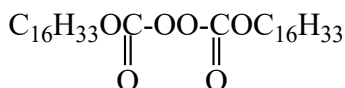
Вопросы для контроля:

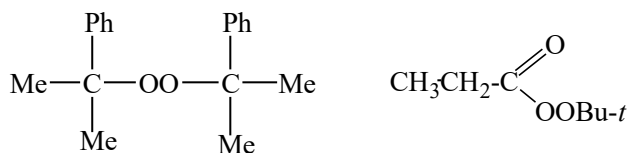
Тема 1.

1. В чем заключается электрохимический метод получения пероксида водорода?
2. В чем заключаются окислительные методы получения пероксида водорода?
3. Определите тип пероксида и приведите названия по радикально-функциональной и заместительной номенклатурам:



$(\text{PhCH}_2)_3\text{Sb}(\text{OOBu}-t)_2$, $\text{Et}_3\text{GeOOBu}-t$, $(\text{PhCH}_2)_3\text{COOC}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$, $\text{MeC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{Me}$,
 $\text{Ph}_3\text{SnOOSnPh}_3$





Тема 2

1. Получить соответствующий гидропероксид окислением толуола в присутствии Cu.
2. Провести окисление трифенилметана в водно-щелочной эмульсии.
3. Написать стадии окисления изобутана в присутствии HBr.
4. Используя соответствующий сульфат, получить пропилгидропероксид.
5. Предложить способ получения метилдифенилгидропероксида из спирта.
6. Предложить метод синтеза ацетилбензоилпероксида.
7. Получить перацетилфенилкарбонат, *трет*-бутилпервалериат.
8. Объяснить причину возможного взрыва при перегонке диэтилового эфира.
9. Написать продукты, получающиеся при присоединении пероксида водорода к циклогексанону.

Тема 3

1. Провести распад *трет*-бутилгидропероксида в чистом виде, газовой фазе и в растворителях.
2. Представить схему распада этилпероксида без растворителя и в протонном растворителе.
3. Предложить схему распада пербензойной и перуксусной кислот в кумоле.
4. Представить схему распада ацетилбензоилпероксида в циклогексане, стироле, толуоле. На выход каких продуктов не окажет влияние присутствие ингибитора.
5. Представить схему разложения перацетилциклогексилкарбоната в изопропиловом спирте.
6. Каково отношение к действию щелочей алкилпероксидов с первичным, вторичным и третичным радикалом.

Тема 4

1. Сформулировать общие закономерности окисления ЭОС кислородом.
2. Что можно сказать о начальной стадии при окислении В- и Al-органических соединений.
3. Представить схему окисления кислородом гексаэтилдистаннана, тетраэтил-плюмба.
4. Написать продукты, получающиеся в реакции три-бутилбора с *трет*-бутилгидропероксидом.
5. Предложить схему синтеза трифенилгермилгидропероксида, трифенилгермил-триэтилсилилпероксида.

6. Можно ли ЭОПС элементов 1-2 групп хранить на воздухе?
7. Представить схему распада триалкилпероксибора, *трет*-бутилперокситетрафенилсурьмы.
8. Каковы пути разложения *трет*-бутилперокситриэтилстаннана?
9. Каково поведение элементоксильных радикалов для элементов IV группы?

Тема 5

1. Написать продукты, получающиеся при взаимодействии этиллития с пероксидом диметилфенила.
2. Представить схему взаимодействия триэтилстанниллития с *трет*-бутилпер-бензоатом.
3. Представить схему реакции диэтилкадмия с пероксидом бензоила.
4. Промежуточные стадии в реакции триэтилалюминия с *трет*-бутилпероксидом.
5. Реакции пероксидных соединений с МОС элементов IV группы. Принципиальное отличие от предыдущих реакций.
6. Применение трифенилсурьмы в органическом синтезе.

Тема 6.

1. Написать продукты, получающиеся при взаимодействии этиллития с пероксидом диметилфенила.
2. Представить схему взаимодействия триэтилстанниллития с *трет*-бутилпер-бензоатом.

Тема 7.

1. Предложить возможные механизмы взаимодействия диметилдиоксирана с кумолом.
2. Написать продукты, получающиеся в реакции дифенилкарбонилоксида с α , β -диметилэтиленом.
3. Предложить схему термического распада кумилгидротриоксида. На примере реакций с сульфидами показать окислительные возможности данного класса соединений.
4. Получить ди-(*трет*-бутил)триоксид всеми возможными способами.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: ИЛ., 1961. 154 с.
2. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси. М.: Химия, 1964. 536 с.
3. Брилкина Т.Г., Шушунов В.А. Реакции МОС с кислородом и перекисями. М.: Наука, 1966. 266 с.
4. Александров Ю.А. Жидкофазное окисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 389 с.

5. Реутов О.А., Белецкая И.П., Артамкина Г.А., Кашин А.Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. С.279-326.
6. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985.
7. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. 2003. М.: Академкнига, 391.
8. Хурсан С.Л. Органические полиоксиды. Автореф. дис. док. хим. наук. Уфа, 1999. 45 с.
9. Davies A.G., Organic peroxides. L.: Butter-Worths, 1961. P.120-126.
10. Свободные радикалы в биологии/под ред. Прайэра У. М.: Мир, 1979. Т. 1. С. 99.
11. Organic Peroxides. Ed. D. Swern N.Y., L., Wiley-Interscience, 1972. V. 1-3.

б) дополнительная литература:

1. а) Казаков В.П., Волошин А.И., Казаков Д.В. Диоксираны: от окислительных превращений до хемилюминесценции.// Успехи химии. - 1999. - Т. 68. - Вып. 4. - С. 283-317. б) Грабовский С.А., Тимергазин К.К., Кабальнова Н.Н. Окисление простых эфиров диметилдиоксираном.// Изв. Ан. Сер. хим. - 2005. - N 10. - С. 2309-2318.
2. Кабальнова Н.Н., Хурсан С.Л., Шерешовец В.В., Толстиков Г.А. Реакции диоксиранов.// Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40. - N 2. - С. 229-238.
3. Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А. Органические гидротриоксиды.// Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - Вып. 2. - С. 123-148.
4. Хализов А.Ф., Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. Диалкилтриоксиды.// Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40. - N 2. - С. 216-228.
5. Eržen E., Cerkovnik J., Plesničar B. *Endo/exo* Isomerism in Norcarane and 2-Norcaranol Hydrotrioxides (ROOOH).// J. Org. Chem. - 2003. - Vol. 68. - N 23. - P. 9129-9131.
6. Adam W., Kazakov D.V., Kazakov V.P. Singlet-Oxygen Chemiluminescence in Peroxide Reactions.// Chem. Rev. - 2005. - Vol. 105. - N 9. - P.3371-3387.
7. Степовик Л.П., Мартынова И.М., Додонов В.А., Черкасов В.К. Исследование методом ЭПР термического разложения ди-(*трет*-бутокси)алюмо-*трет*-бутилтриоксида, образующегося при взаимодействии три-*трет*-бутилата алюминия с *трет*-бутилгидропероксидом.// Изв. АН. Сер. хим. - 2002. - N 4. - С. 590-595.

8. Степовик Л.П., Гуленова М.В. Реакции алколюлятов титана $Ti(OR)_4$ ($R = n\text{-Bu}, t\text{-Bu}$) с третичными органическими и элементарными гидропероксидами.// ЖОХ. - 2006. - Т. 76. - Вып. 2. - С. 249-258.
9. Яблоков В.А., Яблокова Н.В. Кремнийорганические перекиси. Реакционная способность и практическое применение. М.: НИИТХИМ, 1978. С. 8.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

<http://www.sciencedirect.com>

<http://www.springerlink.com>

<http://pubs.acs.org/>

[http:// elibrary.ru](http://elibrary.ru)

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

ИМХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической подготовки, предусмотренных учебным планом: читальный зал для проведения лекций 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.