

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Химический институт им. А.М. Бутлерова

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной деятельности КФУ  
Проф. Д.К. Нурғалиев



**Программа дисциплины**

**Б1.В.ДВ.1.1 Реакционная способность органических соединений**

Направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Профиль подготовки: 02.00.03 – Органическая химия

Квалификация выпускника «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Форма обучения: очная

Язык обучения: русский

## **1. Цели освоения дисциплины**

Целями освоения дисциплины "Реакционная способность органических соединений" является приобретение профессиональных знаний в области теоретической органической химии, подготовка к научно-исследовательской и педагогической деятельности, связанной с использованием различных подходов и представлений о механизмах органических реакции и методами их детального изучения.

В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы представления о современных проблемах в изучении реакционной способности органических соединений, сформирован комплекс фундаментальных представлений о взаимном влиянии структуры молекулы и ее реакционной способности.

## **2. Место дисциплины в структуре ООП аспирантуры**

**Дисциплина по выбору Б1.В.ДВ.1.** Дисциплина "Реакционная способность органических соединений" занимает важное место в основной образовательной программе аспирантов Химического института им. А.М.Бутлерова, в том числе осуществляет межпредметные связи с дисциплинами «Органическая химия», «Физическая химия». Основой для изучения данной дисциплины являются общие курсы «Общая химия», «Неорганическая химия», «Физика», «Физическая химия», «Органическая химия», «Коллоидная химия», «Химическая технология». Содержание курса входит в необходимый минимум профессиональных знаний аспирантов, обучающихся по специальности 02.00.03 - органическая химия. Полученные при освоении дисциплины знания и умения формируют навыки, необходимые для выполнения диссертационной работы по специальности "Органическая химия".

## **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля)**

Знать:

о механизмах реакций и методах их установления для решения конкретных научных задач, об основных типах органических интермедиатов; о типах органических реакций и о влиянии на их протекание различных условий (температура, растворитель и т.д.).

Уметь:

оценивать реакционную способность органических соединений на основании их химического строения и электронных эффектов; на основании экспериментальных данных делать выводы о механизме исследуемых реакций, природе переходного комплекса, интермедиатов и т.д;

Владеть:

общими подходами по качественному и количественному описанию и предсказанию реакционной способности органических соединений; уверенно ориентироваться в потоке информации, касающейся динамики химических процессов; оптимизировать синтез органических соединений исходя из закономерностей реакционной способности.

Демонстрировать способность и готовность:

Демонстрировать способность и готовность применять полученные знания на практике, использовать основные законы реакционной способности органических молекул в профессиональной деятельности, понимать основные научно-технические проблемы органической химии и перспективы развития данной фундаментальной области знаний.

В результате освоения дисциплины формируются компетенции:

Универсальные компетенции:

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-1).

Способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2).

Готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3).

Общепрофессиональные компетенции:

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

Профессиональные компетенции:

Умение применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-1).

#### 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

##### 4.1. Распределение трудоёмкости дисциплины (в часах) по видам нагрузки обучающегося и по разделам дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 часов, в том числе лекции 18 часов, практические занятия – 18 часов, самостоятельная работа - 72 часа.

Форма промежуточной аттестации по дисциплине: зачет в 2 семестре.

	Раздел дисциплины	Семестр	Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	Самостоятельная работа
1.	<b>Тема 1.</b> Понятие механизма реакции.	2	1	-		2
2.	<b>Тема 2.</b> Методы установления механизмов реакции.	2	2	2		8
3.	<b>Тема 3.</b> Реакционная способность: структурные и сольватационные эффекты.	2	2	3		10
4.	<b>Тема 4.</b> Катализ.	2	1	1		4
5.	<b>Тема 5.</b> Синхронные процессы.	2	2	1		6
6.	<b>Тема 6.</b> Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.	2	2	2		8

7.	<b>Тема 7.</b> Реакции элиминирования.	2	2	2		8
8.	<b>Тема 8.</b> Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматических системах.	2	2	2		8
9.	<b>Тема 9.</b> Электрофильное присоединение по кратным связям.	2	1	2		6
10.	<b>Тема 10.</b> Нуклеофильное присоединение к C=O кратной связи.	2	1	2		6
11.	<b>Тема 11.</b> Реакции свободно-радикального замещения.	2	2	1		6

## 4.2 Содержание дисциплины

### Тема 1. Понятие механизма реакции.

Типы механизмов: гетеролитические, гомолитические и перициклические реакции. Поверхность потенциальной энергии реакции, координата реакции и изменение энергии системы вдоль нее. Энергетический профиль одно- и многостадийных реакций. Переходное состояние, интермедиат, промежуточные комплексы. Классификация органических реакций: по типу разрыва и образования связей, по типу механизма.

Основные постулаты, используемые для изучения механизмов реакций. Принцип структурного соответствия переходного состояния и интермедиата – постулат Хэммонда. Микроскопическая обратимость. Принципы Белла-Эванса-Поляни и Кертиса – Гаммета. Постулат Лефлера.

### Тема 2. Методы установления механизмов реакции.

Определение скорости реакции и её кинетических параметров, кинетический изотопный эффект, изотопная метка, обнаружение интермедиатов, установление стерео- и регионарности реакций. Эффекты заместителей и растворителей. Термодинамический, кинетический, диффузионный контроль реакции.

Кинетический изотопный эффект: первичный,  $\alpha$ - и  $\beta$ -вторичный. Связь между лимитирующей стадией и обнаружением изотопного эффекта. Факторы, влияющие на величину кинетического изотопного эффекта. Зависимость величины кинетического изотопного эффекта от положения переходного состояния на координате реакции.

Катионы, анионы, радикалы, карбены, катион- и анион-радикалы, неустойчивые ненасыщенные частицы. Строение, получение и влияние структуры на их устойчивость. Методы обнаружения промежуточных частиц: применение современных физико-химических методов (ЯМР, ЭПР, ИК, УФ спектроскопия), стереохимические методы, распределение изотопной метки, перекрестные эксперименты, метод ловушек. Неклассические карбокатионы.

### Тема 3. Реакционная способность: структурные и сольватационные эффекты.

Основные электронные эффекты: индуктивный, эффект поля, сопряжение, сверхсопряжение. Стерические взаимодействия. Количественная оценка эффектов заместителей и прогнозирование реакционной способности: принцип линейности свободных энергий (Гаммет). Корреляционные уравнения. Множественность констант заместителей. Выделение вкладов различных эффектов, многопараметровые корреляционные уравнения.

Общая характеристика природы межмолекулярных взаимодействий в растворах: специфические (водородная связь, донорно-акцепторное взаимодействие) и неспецифические (дисперсионные, индукционные, ориентационные). Определение процесса сольватации по Крестову. Составляющие процесса сольватации: образование полости, межмолекулярное

взаимодействие, реорганизация. Методы оценки энергии образования полости.

Первая качественная модель влияния растворителя на скорость реакций нуклеофильного замещения (Ингольд, Хьюз). Количественный учет эффектов среды: теоретический, корреляционный и термодинамический. Континуиумная модель сольватации. Уравнения Борна, Кирквуда и др. для описания энергии сольватации ионов и диполей. Корреляционный подход: теоретические и эмпирические параметры сольватирующей способности растворителей. Шкалы полярности растворителей:  $Z$  (Косовер),  $E_t$  (Димрот),  $\pi$  (Тафт, Камлет). Характеристика донорно-акцепторной способности среды:  $DN$ ,  $AN$  (Гутман),  $\alpha$ ,  $\beta$  (Тафт, Камлет),  $E$ ,  $B$  (Коппель, Пальм). Многопараметровые корреляционные уравнения. Подход Арнетта к определению относительных энергий переходного состояния.

#### **Тема 4. Катализ.**

Кислоты и основания: теоретические представления. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Принцип Пирсона (ЖМКО). Орбитальный и зарядовый контроль. Обсуждение структурных и сольватационных эффектов, определяющих кислотность и основность органических соединений. Уравнение Брэнстеда. Концентрированные растворы. Кислотные функции  $H_0$ ,  $H_A$ ,  $H_R$ .

Общие представления о кислотно-основных равновесиях. Катализ: общий и специфический, основной и кислотный.

#### **Тема 5. Синхронные процессы.**

Правила Вудворда-Гофмана, понятие о корреляционных диаграммах. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов. Реакции 2+2 и 2+4 циклоприсоединения. Термически и фотохимически разрешенные реакции.

#### **Тема 6. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.**

Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Влияние одноименного иона на кинетику  $S_N1$  реакций. Стереохимический результат этих реакций. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры субстрата, природы нуклеофила и сольватирующей способности растворителя. Влияние электронных и стерических факторов на скорость  $S_N1$  и  $S_N2$  реакций. Понятия об основности и нуклеофильности. Влияние среды на скорость и реакции нуклеофильного замещения в газовой фазе. Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблума. Влияние растворителя на направление реакции. Анхимерное содействие. Перегруппировки в ходе реакций нуклеофильного замещения. Ионно-парный механизм реакции. Процессы ионизации и диссоциации. Типы ионных пар: контактные, сольватно-разделенные.

#### **Тема 7. Реакции элиминирования.**

Механизмы гетеролитического элиминирования:  $E1$ ,  $E2$  и  $E1cb$  (“предравновесный” и “неравновесный”). Природа переходных состояний, влияние электронных и стерических факторов в субстрате, уходящей группе и основании на предпочтительность того или иного механизма. Стереохимия  $E2$  отщепления (анти-элиминирование) и причины ее обуславливающие. Случаи син-элиминирования.

#### **Тема 8. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматических системах.**

Электрофильное замещение в ароматических системах. Механизм реакции присоединения-замещения: образование  $\pi$ - и сигма-комплексов. Субстратная и позиционная селективность. Влияние электронных и стерических эффектов заместителей на активность и на направление атаки электрофила.

Механизм нуклеофильного замещения в активированных системах. Анализ возможных механизмов:  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $Ad-E$  и  $E-Ad$ , и методы их доказательства. Влияние структуры субстрата на механизм реакции нуклеофильного замещения. Комплексы Мезенгеймера. Реакции в неактивированных ароматических системах. Дегидробензол.

### **Тема 9. Электрофильное присоединение по кратным связям.**

Кинетика и механизм реакции присоединения галогеноводородов и галогенов. Классический и ионный карбокатионы. Стереохимия присоединения. Влияние заместителей на скорость реакции и природу переходного состояния. Региоселективность реакции (правило Марковникова) и причины ее нарушения.

### **Тема 10. Нуклеофильное присоединение к C=O кратной связи.**

Механизм присоединения заряженных и незаряженных нуклеофилов, криптооснований (металлорганических соединений). Кислотный и основной катализ присоединения. Влияние электронных эффектов заместителей на скорость реакции.

### **Тема 11. Реакции свободно-радикального замещения.**

Свободные радикалы. Строение, стабильность. Зависимость строения и стабильности от природы заместителей. Источники свободных радикалов и методы генерирования радикалов: термолиз, фотолиз соединений с перекисной цепочкой, азосоединений, синтез из других радикалов. Методы улавливания (радикальные ловушки) и фиксирования радикалов.

Механизмы ER-AdR и AdR-ER – механизмы реакции реакций замещения.

## **5. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

На лекциях:

- компьютерные презентации лекций;

На практических занятиях:

- интерактивный опрос по разделам 1-4;
- интерактивный опрос по разделам 5-11.

## **6. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (МОДУЛЮ)**

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА АСПИРАНТОВ (СРА) включает следующие виды работ:

- изучение теоретического лекционного материала, подготовка к интерактивному опросу по материалам лекций;
- проработка теоретического материала (конспекты лекций, основная и дополнительная литература);
- проведение имитационного моделирования с использованием бесплатных версий программ в Интернет;
- подготовка к зачету.
  - поиск информации по интернет-ресурсам, знакомство с новыми публикациями по теме собственных научных исследований.

### **Вопросы к практическим занятиям**

#### **Тема 2. Методы установления механизмов реакции.**

1. Определение скорости реакции и её кинетических параметров (порядок реакции, константа скорости, энтальпия и энтропия реакции).
2. Термодинамический, кинетический, диффузионный контроль реакции.
3. Кинетический изотопный эффект: первичный,  $\alpha$ - и  $\beta$ -вторичный. Связь между лимитирующей стадией и обнаружением изотопного эффекта.
4. Факторы, влияющие на величину кинетического изотопного эффекта (природа связи, положение переходного состояния на координате реакции).
5. Основные типы промежуточных частиц.

6. Основные электронные эффекты: индуктивный, эффект поля, сопряжение, сверхсопряжение. Стерические взаимодействия.
7. Количественная оценка эффектов заместителей и прогнозирование реакционной способности: принцип линейности свободных энергий.

### **Тема 3. Реакционная способность: структурные и сольватационные эффекты.**

1. Индуктивный эффект, эффект поля, сопряжение, сверхсопряжение. Стерические взаимодействия.
2. Количественная оценка эффектов заместителей: принцип линейности свободных энергий (Гаммет). Корреляционные уравнения. Множественность констант заместителей.
3. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в растворах: специфические (водородная связь, донорно-акцепторное взаимодействие) и неспецифические (дисперсионные, индукционные, ориентационные).
4. Сольватация. Составляющие процесса сольватации: образование полости, межмолекулярное взаимодействие, реорганизация.
5. Количественный учет эффектов среды: теоретический, корреляционный и термодинамический. Континуумная модель сольватации. Уравнения Борна, Кирквуда и др. для описания энергии сольватации ионов и диполей.
6. Корреляционный подход: шкалы полярности растворителей:  $Z$ ,  $E_t$ ,  $\pi$ . Характеристика донорно-акцепторной способности среды:  $DN$ ,  $AN$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E$ ,  $B$ .
7. Интерпретация величины констант заместителя и растворителя и их связь с механизмом реакции.

### **Тема 4. Катализ.**

1. Кислоты Бренстеда и Льюиса.
2. Принцип Пирсона: жесткие и мягкие кислоты и основания. Орбитальный и зарядовый контроль.
3. Структурные и сольватационные эффекты, определяющие кислотность и основность органических соединений.
4. Уравнение Бренстеда. Концентрированные растворы. Кислотные функции  $H_0$ ,  $H_A$ ,  $H_R$ .
5. Катализ: общий и специфический, основной и кислотный

### **Тема 5. Синхронные процессы.**

1. Правила Вудворда-Гофмана, понятие о корреляционных диаграммах.
2. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов.
3. Реакции  $2+2$  и  $2+4$  циклоприсоединения. Термически и фотохимически разрешенные реакции.

### **Тема 6. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.**

1. Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ .
2. Влияние электронных и стерических факторов на скорость  $S_N1$  и  $S_N2$  реакций. Понятия об основности и нуклеофильности.
3. Ионно-парный механизм реакции. Процессы ионизации и диссоциации. Типы ионных пар: контактные, сольватно-разделенные.
3. Влияние среды на скорость и реакции нуклеофильного замещения в газовой фазе.
4. Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблюма. Влияние среды.
5. Анхимерное содействие. Перегруппировки в ходе реакций нуклеофильного замещения.

### **Тема 7. Реакции элиминирования.**

1. Механизмы гетеролитического элиминирования:  $E1$ ,  $E2$  и  $E1cb$  (“предравновесный” и “неравновесный”).

2. Природа переходных состояний, влияние электронных и стерических факторов в субстрате, уходящей группе и основании на предпочтительность того или иного механизма.
3. Стереохимия E2 отщепления (анти-элиминирование) и причины ее обуславливающие. Случаи син- элиминирования.

#### **Тема 8. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматических системах.**

1. Механизм реакции присоединения-замещения: образование пи- и сигма-комплексов. Субстратная и позиционная селективность.
2. Влияние электронных и стерических эффектов заместителей на активность и на направление атаки электрофила.
3. Механизм нуклеофильного замещения в активированных системах. Механизмы: S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, Ad-E и E-Ad, и методы их доказательства.
4. Влияние структуры субстрата на механизм реакции нуклеофильного замещения. Комплексы Мезенгеймера.
5. Реакции в неактивированных ароматических системах. Дегидробензол.

#### **Тема 9. Электрофильное присоединение по кратным связям.**

1. Механизм реакции присоединения галогеноводородов и галогенов. Классический и ионный карбкатионы.
2. Региоселективность реакции (правило Марковникова) и причины ее нарушения.
3. Стереохимия присоединения.
4. Влияние заместителей на скорость реакции и природу переходного состояния.

#### **Тема 10. Нуклеофильное присоединение к C=O кратной связи.**

1. Механизм присоединения заряженных и незаряженных нуклеофилов, криптооснований (металлорганических соединений).
2. Кислотный и основной катализ присоединения.
3. Влияние электронных эффектов заместителей на скорость реакции.

#### **Тема 11. Реакции свободно-радикального замещения.**

1. Строение и устойчивость свободных радикалов.
2. Методы генерирования радикалов: термолиз, фотолиз соединений с перекисной цепочкой, азосоединений, синтез из других радикалов.
3. Методы улавливания (радикальные ловушки) и фиксирования радикалов.
4. Механизмы ER-AdR и AdR-ER – механизмы реакции реакций замещения.

### **7. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**

#### **7.1. Регламент дисциплины**

##### **ПРОТОКОЛ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БАЛЛОВ**

по курсу «Реакционная способность органических соединений» для аспирантов 1 курса Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ (2 семестр)

Количество баллов, выделенное на курс, – 100%.

Максимально возможная сумма баллов складывается из 50% за работу в семестре и 50% за зачет.

##### **Работа в семестре**

Текущая работа в семестре проводится в соответствии с рабочим планом. Максимально возможная сумма баллов – 100%. Начисление баллов учитывает работу студента в аудитории – результаты



текущего контроля (таблица 2).

Таблица 2.

№	Название темы	Баллы
1	Текущий контроль 1. Методы исследования механизмов органических реакций	50
2	Текущий контроль 2. Основные механизмы органических реакций	50
	ИТОГО	100

### Сдача зачета

Зачет по курсу является итоговой оценкой по курсу. К зачету допускаются студенты, которые написали тесты текущего контроля и в итоге набрали не менее 25,5% (не менее 51 балла). Зачет проводится по темам, обозначенным в рабочей программе. Зачет проводится в письменной форме. Максимальное количество баллов, выделяемое за зачет, – 50%.

Каждый студент получает 2 вопроса и 1 задачу.

Критерии оценок следующие: - 100 баллов - студент глубоко понимает пройденный материал, отвечает четко и всесторонне, умеет оценивать факты, самостоятельно рассуждает, отличается способностью обосновывать выводы и разъяснять их в логической последовательности.  
90 баллов - студент глубоко понимает пройденный материал, отвечает четко и всесторонне, умеет оценивать факты, самостоятельно рассуждает, отличается способностью обосновывать выводы и разъяснять их в логической последовательности, но допускает отдельные неточности.  
80 баллов - студент глубоко понимает пройденный материал, отвечает четко и всесторонне, умеет оценивать факты, самостоятельно рассуждает, отличается способностью обосновывать выводы и разъяснять их в логической последовательности, но допускает некоторые ошибки общего характера.  
70 баллов - студент хорошо понимает пройденный материал, но не может теоретически обосновать некоторые выводы.  
60 баллов — студент отвечает в основном правильно, но чувствуется механическое заучивание материала.  
50 баллов - в ответе студента имеются существенные недостатки, материал охвачен «половинчато», в рассуждениях допускаются ошибки.  
40 баллов - ответ студента правилен лишь частично, при разъяснении материала допускаются серьезные ошибки.  
20-30 баллов - студент имеет общее представление о теме, но не умеет логически обосновать свои мысли.  
10 баллов - студент имеет лишь частичное представление о теме.  
0 баллов - нет ответа.

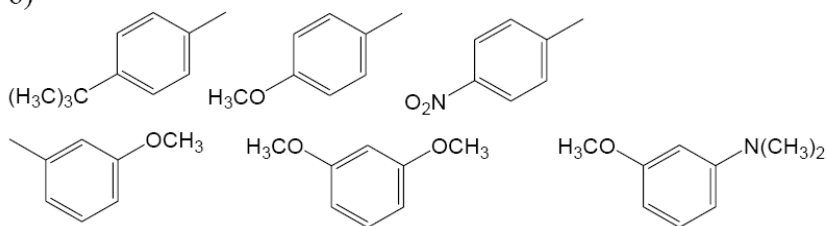
## 7.2. Оценочные средства текущего контроля

### Текущий контроль по темам 1-4.

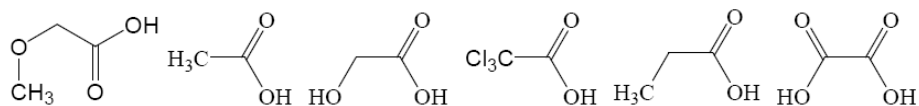
Примеры контрольных заданий:

1. Расположите приведенные соединения по их активности в реакции электрофильного замещения:

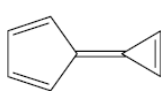
б)



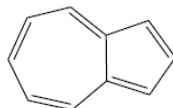
13.2.\* Расположите приведенные ниже кислоты в порядке понижения их кислотности. Ответ кратко поясните.



8.4. Почему калицен и азулен обладают аномально большими дипольными моментами?



Калицен

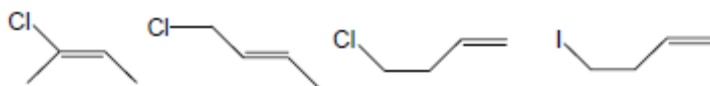


Азулен

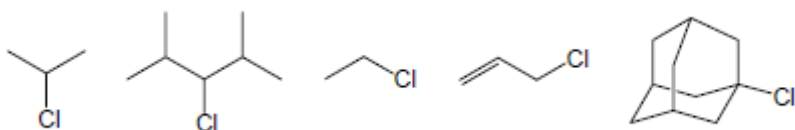
### Текущий контроль по темам 5-11.

Примеры контрольных заданий:

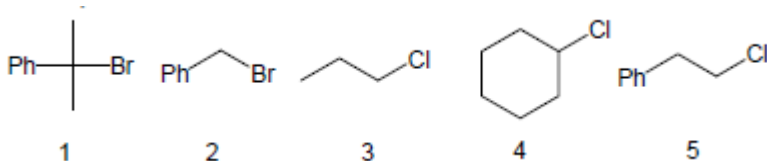
1. Расположите следующие соединения в порядке возрастания реакционной в реакциях, проходящих по механизму  $S_N1$ . Приведите соответствующие пояснения.



2. Расположите следующие соединения в порядке возрастания реакционной в реакциях, проходящих по механизму  $S_N2$ . Приведите соответствующие пояснения.



3. Расположите следующие соединения в порядке возрастания реакционной в реакциях, проходящих по механизму  $S_N1$ . Приведите соответствующие пояснения.



### 7.3. Вопросы к зачету

1. Основные постулаты химической кинетики
2. Формальная кинетика. Интерпретация кинетических параметров.
3. Основные типы промежуточных частиц (интермедиаты)
4. Катализ кислотной и основной: общий и специфический.
5. Типы механизмов: гетеролитические, гомолитические и перициклические реакции. Поверхность потенциальной энергии реакции, координата реакции и изменение энергии системы вдоль нее. Энергетический профиль одно- и многостадийных реакций.
6. Переходное состояние, интермедиат, промежуточные комплексы.
7. Классификация органических реакций: по типу разрыва и образования связей, по типу механизма.
8. Кинетический изотопный эффект
9. Туннельный эффект
10. Количественная оценка эффектов заместителей: принцип линейности свободных энергий (Гаммет).
11. Количественный учет эффектов среды: теоретический, корреляционный и термодинамический.
12. Интерпретация величины констант заместителя и растворителя и их связь с механизмом реакции.
13. Строение, устойчивость и методы генерирования свободных радикалов.
14. Структурные и сольватационные эффекты, определяющие кислотность и основность органических соединений.
15. Электронные эффекты заместителей.
16. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в растворах: специфические и неспецифические.
17. Сольватация. Составляющие процесса сольватации: образование полости, межмолекулярное взаимодействие, реорганизация.
18. Региоселективность и стереохимия реакции электрофильного присоединения и причины их нарушения.
19. Правила Вудворда-Гофмана, понятие о корреляционных диаграммах.
20. Механизмы нуклеофильного замещения  $S_N1$  и  $S_N2$ . Ионно-парный механизм реакции. Процессы ионизации и диссоциации. Типы ионных пар.
21. Механизмы гетеролитического элиминирования:  $E1$ ,  $E2$  и  $E1cb$ , природа переходных состояний.
22. Механизмы гетеролитического элиминирования:  $E1$ ,  $E2$  и  $E1cb$ , природа переходных состояний.
23. Механизм реакции электрофильного замещения в ароматических системах. Субстратная и позиционная селективность.
24. Механизм нуклеофильного замещения в активированных ароматических системах.
25. Механизм реакции присоединения галогеноводородов и галогенов. Классический и ионный карбокатионы.
26. Механизм присоединения заряженных и незаряженных нуклеофилов, криптооснований (металлорганических соединений). Кислотный и основной катализ.
27. Механизмы  $ER-AdR$  и  $AdR-ER$  – механизмы реакций радикального замещения.
28. Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблума. Влияние среды.
29. Анхимерное содействие. Перегруппировки в ходе реакций нуклеофильного замещения.

30. Стереохимия E2 отщепления (анти-элиминирование) и причины ее обуславливающие. Случаи син- элиминирования.
31. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Конротаторное и дисротаторное замыкание циклов.
32. Реакции 2+2 и 2+4 циклоприсоединения. Термически и фотохимически разрешенные реакции.
33. Влияние электронных и стерических эффектов заместителей на активность и направление атаки электрофила в реакциях электрофильного замещения в ароматических системах.
34. Влияние структуры субстрата на механизм реакции нуклеофильного замещения. Реакции в неактивированных ароматических системах.
35. Влияние заместителей на скорость реакции электрофильного присоединения и природу переходного состояния.
36. Влияние электронных и стерических факторов в субстрате, уходящей группе и основании на предпочтительность того или иного механизма реакции элиминирования.
37. Влияние электронных эффектов заместителей на скорость реакции нуклеофильного присоединения.
38. Влияние электронных и стерических факторов на скорость SN1 и SN2 реакций. Понятия об основности и нуклеофильности. Влияние среды на скорость.

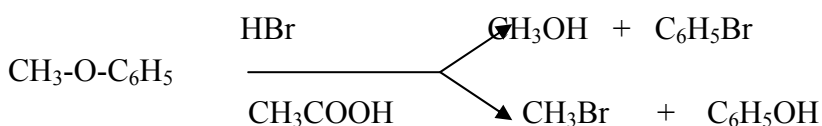
### Образцы задач для зачета.

#### Задача №1.

Моноамид фталевой кислоты (I) гидролизуется при pH=3 примерно в  $10^5$  раз быстрее, чем бензамид (II). Кроме того, если пометить углерод амидной группы в соединении (I) изотопом  $C^{13}$  и проводить гидролиз в меченой воде  $H_2O^{18}$ , то обе карбоксильные группы фталевой кислоты будут в равной степени содержать  $O^{18}$  (обмен  $O^{18}$  в  $COOH$  за время реакции несущественен). Предложите возможную схему гидролиза амида (I). Укажите, как должно сказаться уменьшение pH на отношение скоростей гидролиза соединений (I) и (II).

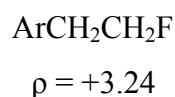
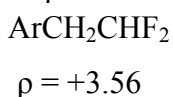
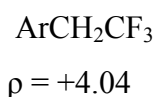
#### Задача №2.

Какой из путей реализуется при взаимодействии анизол ( $C_6H_5OCH_3$ ) с бромистым водородом в уксусной кислоте? Дайте соответствующие пояснения.



#### Задача №3.

Были определены значения  $\rho$ -констант для катализируемого основаниями элиминирования HF в серии трифтор-, дифтор- и монофтор арилэтанов. Полученные значения приведены ниже. Дайте объяснение изменениям значений  $\rho$ -констант.



**7.4. Таблица соответствия компетенций, критериев оценки их освоения и оценочных средств**

<b>Индекс компетенции</b>	<b>Расшифровка компетенции</b>	<b>Показатель формирования компетенции для данной дисциплины</b>	<b>Оценочное средство</b>
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	уметь критически анализировать и проводить оценку современных научных достижений в области механизмов реакций и реакционной способности	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №14-19.
		владеть научной информацией по реакционной способности соединений и в смежных областях	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №1-7.
УК-2	способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки	демонстрировать способность применять полученные знания на практике, использовать основные закономерности реакционной способности органических соединений в профессиональной деятельности, понимать основные научно-технические проблемы в изучении механизмов реакций	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №33-38.
УК-3	готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач	знать основные типы механизмов реакций, уметь составлять возможные схемы протекания реакций; иметь представления о современном оборудовании, используемом для изучения интермедиатов	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №20-27.
ОПК-1	способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	уметь ориентироваться в методах исследования механизмов реакций: подходах к исследованию реакционной способности	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №8-13.
		демонстрировать способность и готовность - организовать работу исследовательского коллектива в сфере органической химии по проблеме реакционной способности соединений	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №28-32.

ПК-1	умением применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных	владеть фундаментальными знаниями о свойствах переходного состояния; интерпретировать полученные экспериментальные данные с точки зрения природы переходного состояния	Устный опрос, контрольные работы, зачет, вопросы к зачету №33-38.
------	---	--	---

## 8. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ОСВОЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Успешное освоение дисциплины предполагает активное, творческое участие студента путем планомерной, повседневной работы.

### Общие методические указания по организации самостоятельной работы студентов.

Самостоятельное изучение курса "Реакционная способность органических соединений" следует начать с ознакомления с программой и требованиями к результатам изучения курса. Изучать курс рекомендуется по темам в соответствии с программой (расположение материала в программе курса не всегда совпадает с расположением его в том или ином учебнике, но соответствует тематике лекционных занятий) постепенно, в течение семестра, не оставляя на период подготовки к зачету. Не следует переходить к изучению последующей темы, пока материал предыдущей не усвоен. Степень освоения материала темы можно контролировать так: перед изучением темы прочесть требования к результатам ее изучения, обратив внимание на ключевые слова в требованиях к знаниям, после изучения темы проверить себя по тексту требований («это я знаю», «это я помню»).

**Работа с книгой.** Изучать материал, относящийся к данной теме, следует по одному или нескольким из рекомендованных учебников (список рекомендуемой литературы приведен после плана изучения курса). Если возникают трудности при работе с основными учебниками, можно изучить соответствующую тему по конспектам лекционного курса, но затем следует обязательно вернуться к данной теме в учебнике. Для поиска необходимых сведений в учебнике можно использовать предметный указатель в конце учебника.

Большинство тем курса "Реакционная способность органических соединений" носят теоретический характер и достаточно трудны для восприятия, поэтому тексты учебников с изложением таких тем могут вызвать определенные затруднения при их изучении. Такие тексты лучше изучать так: при первом чтении надо стараться получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные и непонятные места; при повторном изучении темы необходимо усвоить все теоретические положения. Необходимо вникать в сущность того или иного изучаемого вопроса, а не пытаться лишь запомнить отдельные факты и явления. Более глубокому и прочному усвоению материала способствует изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений. Изучаемый материал следует заносить в рабочую тетрадь в виде конспекта, включающего краткое последовательное изложение наиболее важной информации: новые термины, даты, имена ученых и их достижения и т.д. Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, полезно составлять схемы и таблицы, «свертывая» информацию в удобную, компактную форму.

Составление конспектов, особенно в форме таблиц, схем, опорных сигналов, способствует эффективному запоминанию изученного материала, поскольку здесь привлекается логическое запоминание и используются зрительный и двигательный типы памяти.

**Методические указания по выполнению контрольных по дисциплине.** К выполнению контрольных работ рекомендуется приступать только после усвоения всего учебного материала дисциплины. Задания на контрольные работы разрабатываются в нескольких вариантах. Порядок выбора варианта задания приводится в методических указаниях по изучению данной дисциплины. Рекомендации по освоению контрольных работ:

- контрольную работу следует выполнять полностью, т.е. решить все задачи и ответить на все

вопросы задания; непонятный вопрос или задачу не следует пропускать; в этом случае необходимо обратиться за помощью к преподавателю;

- ответы в контрольных работах излагать ясно, точно и полно, таким образом, чтобы преподавателю был ясен весь ход рассуждений;
- не следует переписывать в контрольные работы текст из учебников или учебных пособий;
- решения задачи работы необходимо представлять вместе со всеми промежуточными преобразованиями и ссылками на используемые справочные материалы;
- при выполнении расчётов необходимо внимательно относиться к единицам измерения всех величин, входящих в ту или иную формулу, и проверять, в каких единицах измерения должен быть результат;
- предпочтительно оформление текста и иллюстраций контрольной работы с использованием компьютера;
- допускается оформление эскизов и текста работы от руки;
- не допускаются перечёркивания, вставки, произвольное сокращение слов и каких-либо обозначений, не применяемых в литературе по изучаемой дисциплине;
- неудовлетворительное оформление контрольной работы может быть причиной её незачёта; небрежность письма и грамматические ошибки недопустимы;
- на каждой странице работы необходимо оставлять поля на каждой странице работы необходимо оставлять поля 4-5 см. для замечаний рецензента и одну – две страницы в конце работы для заключительной рецензии;
- на обложке контрольной работы необходимо написать фамилию, инициалы, учебный шифр, специальность, курс, наименование дисциплины, номер контрольного задания;
- в списке литературы указать, какие учебники и пособия использовались при выполнении работы; ссылки на использованные источники приводятся в тексте работы.

## **9. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

### **9.1 Основная литература:**

1. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 1: Учебное пособие для вузов / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин - М.: Бином, 2013.- 567 с.
2. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 2: Учебное пособие для вузов / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин - М.: Бином, 2013.- 623 с.
3. . Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 3: Учебное пособие для вузов / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин - М.: Бином, 2013. - 544 с.
4. Реутов, О.А. Органическая химия [Текст]: В 4 ч.: Ч.: 4: Учебное пособие для вузов / О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин - М.: Бином, 2013. - 458 с.
5. Щербина А. Э. Органическая химия. Основной курс: Учебник [Электронный ресурс]. / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2013. - 808 с. - (Высшее образование: Бакалавриат). Режим доступа: <http://znanium.com/bookread.php/book=415732>

### **9.2 Дополнительная литература:**

1. Основы органической стереохимии / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл; пер. с англ. З.А. Бредихиной; под ред. А.А. Бредихина. — Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. - 703 с.
2. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами / О.И. Койфман, Н.Ж. Мамардашвили, И.С. Антипин; Рос. акад. наук, Ин-т хим. растворов. — Москва : Наука, 2006. — 245 с.
3. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций /М. Тоуб, Дж. Берджесс; пер. с англ. -Эл. изд. - М.: БИНОМ.Лаборатория знаний, 2012. - 678 с.: ил. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=8697](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=8697)

### 9.3 Рекомендуемая литература:

1. Ли, Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций [Текст] (пер. с англ. языка) / Дж.Дж.Ли - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 456с. - ISBN 5-94774-368-X, 3-540-40203-9.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики [Текст] / Б.В. Романовский - М.: Экзамен, 2006. – 415с. - ISBN 5-472-1551-0.
3. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии [Текст] / А.С. Днепровский, Т.И.Темникова – Л.: Химия, 1991. - 555 с.
4. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии [Текст] (пер. с англ. языка) / П.Сайкс - М.: Химия, 1991. - 448с.
5. Марч, Дж. Органическая химия [Текст]: в 4 т. (пер. с англ. языка) / Дж. Марч - М.: Мир, 1987 – 1988. – 4 т.
6. Джексон Р.А. Введение в изучение механизма органических реакций [Текст] (пер. с англ. языка) / Р.А.Джексон - М.: Химия. 1978. – 286с.
4. Джонсон К. Уравнение Гамета [Текст] / К.Джонсон - М.: Мир, 1977. – 240с.
- Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций [Текст] (пер. с нем.) / Г.Беккер – М.: Мир, 1977. - 658 с.

### 9.4 Интернет-ресурсы:

<http://www.chemguide.co.uk/mechmenu.html>  
<http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/iom/>  
<http://crab.rutgers.edu/~alroche/MechanismInOrgChem.html>  
<http://www.chemhelper.com/mechanisms.html>

## 10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Освоение дисциплины "Реакционная способность органических соединений" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

- Мультимедийная аудитория, вместимостью более 15 человек, которая состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "БиблиоРоссика", доступ к которой предоставлен студентам. В ЭБС "БиблиоРоссика" представлены коллекции актуальной научной и учебной литературы по гуманитарным наукам, включающие в себя публикации ведущих российских издательств гуманитарной литературы, издания на английском языке ведущих американских и европейских издательств, а также редкие и малотиражные издания российских региональных вузов. ЭБС "БиблиоРоссика" обеспечивает широкий законный доступ к необходимым для образовательного процесса изданиям с использованием инновационных технологий и соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС "ZNANIUM.COM" содержит произведения крупнейших российских учёных, руководителей государственных органов, преподавателей ведущих вузов страны, высококвалифицированных специалистов в различных сферах бизнеса. Фонд библиотеки сформирован с учетом всех изменений образовательных стандартов и включает учебники, учебные пособия, УМК, монографии, авторефераты, диссертации, энциклопедии, словари и справочники, законодательно-нормативные документы, специальные периодические издания и издания, выпускаемые издательствами вузов. В настоящее время ЭБС ZNANIUM.COM соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в



электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО аспирантуры.  
Приказ Минобрнауки России от 30.07.2014 897 (Зарегистрировано в Минюсте России 28.08.2014 № 33694)

Автор(ы): д.х.н., профессор, чл.-корр.РАН

Рецензент(ы): д.х.н., профессор, чл.-корр.РАН



И.С. Антипин

В.Ф. Миронов

Программа одобрена на заседании Учебно-методической комиссии Химического института КФУ от 31 августа 2015 года, протокол № 7.