

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. Нургалиев



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

Казань 2015

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 реакций 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. | Тема 1. Понятие механизма реакции. | 2 | 1 | - | | 2 |
| 2. | Тема 2. Методы установления механизмов реакции. | 2 | 2 | 2 | | 8 |
| 3. | Тема 3. Реакционная способность: структурные и сольватационные эффекты. | 2 | 2 | 3 | | 10 |
| 4. | Тема 4. Катализ. | 2 | 1 | 1 | | 4 |
| 5. | Тема 5. Синхронные процессы. | 2 | 2 | 1 | | 6 |
| 6. | Тема 6. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. | 2 | 2 | 2 | | 8 |

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

4.2 Содержание дисциплины

Тема 1. Понятие механизма реакции.

Типы механизмов: гетеролитические, гомолитические иperiциклические 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 регионаправленности реакций. Эффекты заместителей и растворителей. Термодинамический, кинетический, диффузионный контроль реакции.

Кинетический изотопный эффект: первичный, α - и β -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. Континиумная 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), Ет (Димрот), π (Тафт, Камлет). Характеристика донорно-акцепторной способности среды: DN, AN (Гутман), α , β (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 Корнблюма. 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. Случай син-элиминирования.

Тема 8. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматических системах.

Электрофильное замещение в ароматических системах. Механизм реакции присоединения-замещения: образование пи- 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 ониевый карбкатионы. 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 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 симулирования 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, энталпия и энтропия реакции).
2. Термодинамический, кинетический, диффузионный контроль реакции.
3. Кинетический изотопный эффект: первичный, α - и β -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, Ет, π . Характеристика донорно-акцепторной способности среды: DN, AN, α , β , 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 Брэнстеда. Концентрированные растворы. Кислотные функции H0, HA, HR.

5. Катализ: общий и специфический, основной и кислотный

Тема 5. Синхронные процессы.

1. Правила Вудворда-Гоффмана, 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_N1 , S_N2 , 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 ониевый 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 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.

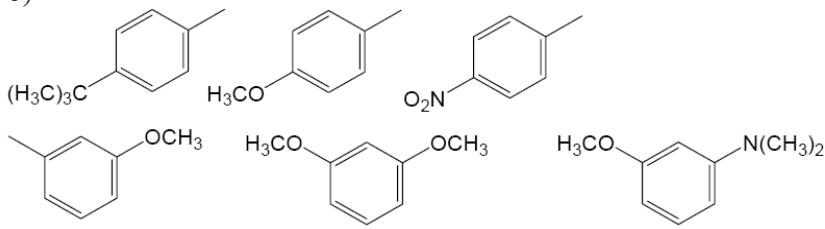
7.2. Оценочные средства текущего контроля

Текущий контроль по темам 1-4.

Примеры контрольных заданий:

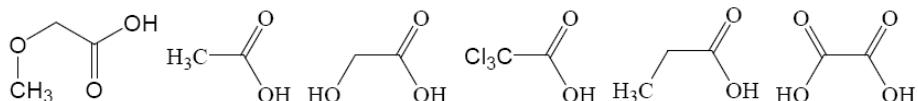
1. Расположите приведенные соединения по их активности в реакции электрофильного замещения:

6)

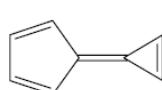


:

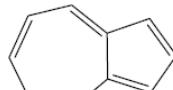
13.2.* Расположите приведенные ниже кислоты в порядке понижения их кислотности. Ответ кратко поясните.



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



Калицен

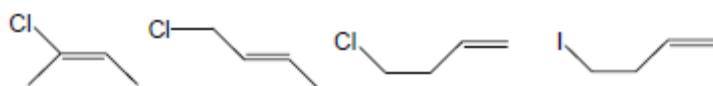


Азулен

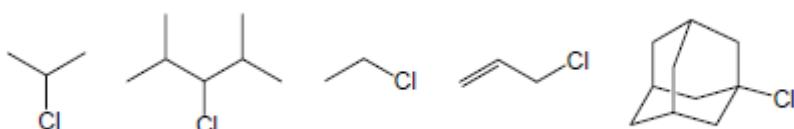
Текущий контроль по темам 5-11.

Примеры контрольных заданий:

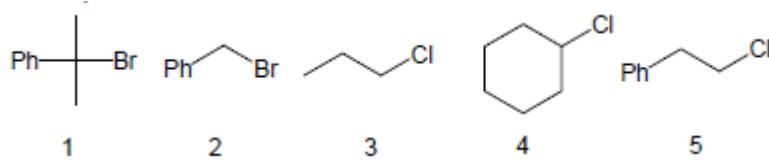
1. Расположите следующие соединения в порядке возрастания реакционной в реакциях, проходящих по механизму S_N1. Приведите соответствующие пояснения.



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-Гоффмана, 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 ониевый карбкатионы.
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 Корнблюма. 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 электрофильтного замещения в ароматических системах.
34. Влияние структуры субстрата на механизм реакции нуклеофильтного замещения. Реакции в неактивированных ароматических системах.
35. Влияние заместителей на скорость реакции электрофильтного 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 нуклеофильтного присоединения.
38. Влияние электронных и стерических факторов на скорость SN1 и SN2 реакций. Понятия об основности и нуклеофильтности. Влияние среды на скорость.

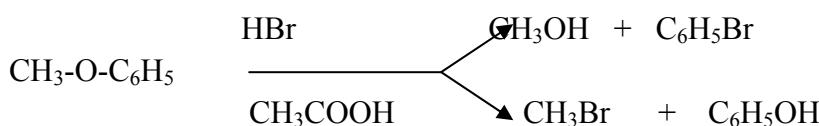
Образцы задач для зачета.

Задача №1.

Моноамид фталевой кислоты (I) гидролизуется при pH=3 примерно в 10⁵ раз быстрее, чем бензамид (II). Кроме того, если пометить углерод амидной группы в соединении (I) изотопом C¹³ и проводить гидролиз в меченой воде H₂O¹⁸, то обе карбоксильные группы фталевой кислоты будут в равной степени содержать O¹⁸ (обмен O¹⁸ в COOH за время реакции несуществен). Предложите возможную схему гидролиза амида (I). Укажите, как должно оказаться уменьшение pH на отношение скоростей гидролиза соединений (I) и (II).

Задача №2.

Какой из путей реализуется при взаимодействии анизола (C₆H₅OCH₃) с бромистым водородом в уксусной кислоте? Дайте соответствующие пояснения.



Задача №3.

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



$$\rho = +4.04$$



$$\rho = +3.56$$



$$\rho = +3.24$$

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

| Индекс компетенции | Расшифровка компетенции | Показатель формирования компетенции для данной дисциплины | Оценочное средство |
|---------------------------|---|--|---|
| 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 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. Антипов; 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

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. Антипов
Б.Ф.Миронов

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