Министерство науки и высшего образования Российской Федерации НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО: И.о. декана химического факультета А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Теоретические основы органической химии

по направлению подготовки / специальности

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) подготовки / специализация: **Фундаментальная и прикладная химия**

Форма обучения **Очная**

Квалификация **химик-специалист**, преподаватель

Год приема **2023**

СОГЛАСОВАНО: Руководитель ОП В.В. Шелковников

Председатель УМК Л.Н. Мишенина

1. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

- ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии;
- ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием;
- ПК-1. Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы

РООПК 2.1 Знает стандартные приемы и операции, используемые при получении веществ неорганической и органической природы

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования

РОПК 1.1 Умеет разрабатывать стратегию научных исследований, составляет общий план и детальные планы отдельных стадий.

РОПК 1.2 Умеет выбирать экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи, используя достижения современной химической науки, и исходя из имеющихся, материальных, информационных и временных ресурсов.

2. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

- тесты;
- индивидуальные задания (докладов);
- домашнее задание на платформе Moodle.

Тест (РООПК 1.1, РООПК 1.2)

- 1. Атом углерода в карбокатионе, несущий положительный заряд, находится в состоянии:
 - a) sp-гибридизации;
 - б) sp^2 -гибридизации;
 - в) sp^3 -гибридизации;
 - Γ) sp³d²-гибридизации.
- 2. Положительный заряд на карбокатионном центре может быть скомпенсирован:
- а) эффектом гиперконьюгации для первичных, вторичных и третичных карбокатионов;
 - б) резонансной стабилизацией для аллильных и бензильных карбокатионов;
 - в) +I эффектом алкильных групп;
 - г) всеми вышеупомянутыми эффектами.

Ключи: 1 б), 2 г).

Критерии оценивания: тест считается пройденным, если обучающий ответил правильно как минимум на половину вопросов.

Домашнее задание (РООПК 1.1, РООПК 2.1, РООПК 2.2)

 α -Пиколин реагирует с бензальдегидом при нагревании в спиртовом растворе щелочи с образованием продукта конденсации. Напишите схему реакции и оцените, какие из приведенных ниже соединений способны вступать в аналогичную реакцию в указанных условиях.

$$H_3C$$
 O
 CH_3
 N
 CH_3
 N
 CH_3
 N
 CH_3
 N

Решение:

Легкость протекания указанной реакции связана с С-Н кислотностью субстрата. Если субстрат в указанных условиях способен образовывать достаточно высокую концентрацию аниона (метиленовая компонента), реакция может протекать.

Необходимо продемонстрировать умение строить резонансные структуры.

В случае пинаколина после его депротонирования в наборе резонансных структур аниона есть резонансная структура, где отрицательный заряд находится на электроотрицательном атоме азота, что выгодно для стабилизации, реакция протекает.

- а) Соответствует менее устойчивый анион, для которого невозможно построить резонансную структуру, где отрицательный заряд локализован на азоте, реакция маловероятна.
- б) Соответствует очень малостабильный анион: отрицательный заряд в одной из резонансных структур локализован на атоме, соседнем с атомом кислорода, реакция не идет.
- в) Соответствует стабильный анион, активная метиленовая компонента, можно построить резонансную структуру, где все атомы не заряжены, реакция идет.

Критерии оценивания:

Результаты контрольной работы определяются как «зачтено», «не зачтено».

«Зачтено» выставляется, если задача решена полностью или с небольшими недочетами.

«Не зачтено» выставляется, если задача решена неверно, не решена или допущены грубые ошибки.

Доклад (РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 2.1, РООПК 2.2)

Примеры тем докладов:

1. Механизм реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (современные представления, ионные пары в SN-реакциях в алифатическом ряду, анхимерное содействие).

- 2. Механизм алифатического электрофильного замещения (кинетические закономерности, определяющая роль электрофильной атаки или нуклеофильного содействия, SET-Механизм).
- 3. Катион-радикальный механизм реакций электрофильного ароматического замешения.
- 4. Донорно-акцепторные взаимодействия как элементарный акт многих органических и природных процессов. Комплексы с переносом заряда (КПЗ), их роль в органической химии
- 5. Нуклеофильные перегруппировки в алифатических соединениях (бензильная, ацилоиновая, Вагнера-Мейервейна, Демьянова).
- 6. Перегруппировки Бекмана, Гофмана, Лосена, Курциуса и Шмидта: общее и отличия.
- 7. Электрофильные перегруппировки алифатических соединений (Виттига, Стивенса).
 - 8. Перегруппировки ароматических соединений (бензидиновая, Фриса, Кляйзена).

После домашней подготовки студенты устно представляют доклады в группе, отвечают на дополнительные вопросы по теме, получают оценку «зачтено» (полный доклад, ответ или небольшие затруднения при ответе на вопросы) или «не зачтено» (доклад не готов или не соответствует теме).

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Экзамен в восьмом семестре проводится в письменной форме по билетам. Экзаменационный билет состоит из трех частей. Продолжительность экзамена 1,5 часа.

Первая часть содержит два теоретических вопроса, проверяющих ОПК-1 и ОПК-2. Ответ на вопросы дается в развернутой форме.

Вторая часть, проверяющая ПК-1, представлена в виде задачи. Ответ предполагает решение задачи и интерпретацию полученных результатов.

Примерный перечень теоретических вопросов:

- 1. Индукционный механизм передачи влияния заместителей и его количественная оценка.
 - 2. Сопряженный механизм передачи влияния заместителей. Уравнение Гаммета.
- 3. Принцип линейности свободных энергий. Термодинамический анализ уравнения Гаммета.
 - 4. Типы органических оснований: -ониевые основания, вторичные и π -основания
 - 5. Типы кислот: N-H, O-H и C-H кислоты. Влияние заместителей на величину рКа.
- 6. Механизм реакции и методы его установления. Соотношение кинетических и термодинамических параметров органических реакций.
 - 7. Переходное состояние. Принцип Белла-Эванса-Поляни. Постулат Хэммонда.
- 8. Классические алкильные карбкатионы: строение, стабильность, получение, реакции с их участием.
- 9. Классические алкильные карбанионы: строение, стабильность, получение, реакции с их участием.
 - 10. Радикалы. Термодинамическая и кинетическая устойчивость радикалов.
- 11. Реакции с участием ион-радикалов. SET-Механизм в органических реакциях и его обнаружение методом XПЯ.
- 12. Метод MO, приближение ЛКАО. Вариационный принцип определения энергии MO.
 - 13. Теория возмущений МО (ВМО) в органической химии.
 - 14. Альтернантные углеводороды и теорема парности.

- 15. Принцип сохранения орбитальной симметрии Молекулярные орбитали и корреляционные диаграммы. Правила Вудворда-Гоффмана
- 16. Метод граничных орбиталей для согласованных реакций. Концепция «ароматического» переходного состояния.

Примеры задач:

1. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?

CH₂=C(CN)-CH=CHF HOOC-CH=CH-CH=CH-NO₂ CH₂=C(OCH₃)-C(CN)=CH₂ HOOC-CH=C=CHF CH₂=CH-CCl=CH-COOH

2. Установите соответствие между заместителями и наборами о-констант:

$$-N(CH_3)_2, -N(C_6H_5)_2, -ICl_2, -OCN, -SO_2CN, -NHCN$$

$$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \sigma_{_{\rm M}} & -0.07 & 0.21 & -0.15 & 0.67 & 1.10 & 1.1 \\ \sigma_{_{\rm n}} & -0.28 & 0.06 & -0.83 & 0.54 & 1.11 & 1.26 \end{matrix}$$

3. Для реакции бензола с трет-бутанолом в кислой среде характерен кинетический изотопный эффект. На основании этого нарисуйте общий вид энергетического профиля реакции.

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

«Отлично» соответствует полному хорошо структурированному исчерпывающему ответу на два теоретических вопроса, решению задачи и интерпретации результата. Например, студент использует представления о промежуточных частицах, знает их строение, стабильность и методы исследования, делает правильные выводы об их роли в химических реакциях; способен дать прогнозы для новых (незнакомых) систем. Отмечены индикаторы достижения компетенций: РООПК 1.1, РООПК 2.2, РОПК 1.1 (первый вопрос экзаменационного билета); РООПК 1.1, РООПК 2.1, РООПК 2.2 (второй вопрос экзаменационного билета); РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 2.2, РОПК 1.1, РОПК 1.2 (третья задача экзаменационного билета).

«Хорошо» соответствует неполному ответу на вопросы из экзаменационного билета, при затруднении студента ответить на уточняющие вопросы. Например, студент применяет представления о промежуточных частицах, знает их строение, стабильность и методы исследования, но не всегда делает правильные выводы. Выделяет только главные теоретические подходы к исследованию химических реакций и систем, опуская второстепенные. Индикаторы достижения компетенций отмечены частично.

«Удовлетворительно»: студент дает краткий ответ, плохо ориентируется в материале. Например, есть пробелы в знании представлений о промежуточных частицах. Студент применяет эти знания, подходы и методы исследования, но только для стандартных систем, применяет представления о промежуточных частицах для простейших систем, без способности пояснить Индикаторы достижения компетенций отмечены частично.

«Неудовлетворительно»: отсутствует ответ на большинство вопросов экзаменационного билета. Студент не ориентируется в структуре, строении промежуточных частиц, не понимает их роли в химических реакциях, называет только

отдельные представления о промежуточных частицах, не раскрывая сути. Индикаторы достижения компетенций отсутствуют.

Не выполнение обязательных заданий текущего контроля (тесты по лекционному материалу, домашнее задание на платформе Moodle, доклад) студентом является причиной снижения полученной им экзаменационной оценки на 1 балл.

4. Оценочные материалы для проверки остаточных знаний (сформированности компетенций)

Тест (РООПК 1.1, РООПК 1.2)

- 1. Атом углерода, на котором локализован отрицательный заряд в карбанионе, находится в состоянии:
 - а) sp-гибридизации
 - б) sp^2 -гибридизации
 - в) sp^3 -гибридизации
 - Γ) sp³d²-гибридизации
 - 2. Пространственная форма карбаниона:
 - а) тригональная планарная
 - б) линейная
 - в) тетраэдрическая
 - г) пирамидальная
 - 3. Отрицательный заряд на карбанионном центре может быть скомпенсирован:
 - а) +І эффектом и резонансной стабилизацией
 - б) -І эффектом и резонансной стабилизацией
 - в) гиперконьюгацией
 - г) +M эффектом и резонансной стабилизацией
 - 4. Выберите верный ряд снижения стабильности карбокатионов:
 - а) первичный > вторичный > третичный > бензильный
 - б) третичный > вторичный > первичный > бензильный
 - в) бензильный > первичный > вторичный > третичный
 - г) бензильный > третичный > вторичный > первичный
 - 5. Среди следующих карбокатионов выберите наиболее стабильный: 3

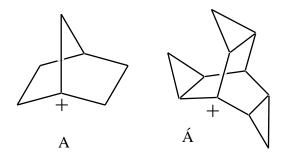
1 2 3 4
$$\frac{1}{1}$$
 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1$

Ключи:

1 B), 2Γ), 3 б), 4Γ); 5 B)

Задачи (РООПК 1.3, РООПК 2.1)

1. Как известно, карбкатион строения А обладает низкой стабильностью. Объясните, почему карбкатион А' обладает высокой стабильностью:



- 2. Написать реакцию нафтола-1 с хлороформом в щелочной среде. Какие промежуточные частицы образуются.
- 3. Изобразите возможное строение анион-радикала тетраметилэтилена. Ответ пояснить.
- 4. Какие промежуточные частицы участвуют в реакции между 1,3-диметилбензолом и хлорангидридом уксусной кислоты в присутствии трихлорида алюминия. Привести механизм реакции.
- 5. Изобразить структуру соединения 1-метокси-2-метилбензолиумил. К какому типу органических соединений относится данное соединение.

Ответ в свободной форме, содержит структурные формулы соединений, схемы химических реакций, краткое словесное пояснение.

Теоретические вопросы (РООПК 2.2, РОПК 1.1, РОПК 1.2)

- 1. С-Н кислоты.
- 2. N-Н кислоты.
- 3. Амбидентные нуклеофилы.
- 4. Нитрены. Строение, стабильность, способы получения. Реакции с их участием.
- 5. Реакции с участием енолят-ионов.
- 6. Вирусы как супрамолекулы.
- 7. Частицы в возбужденном состоянии.
- 8. Гомоароматичность.
- 9. Реакции окисления перманганатом калия, тетраоксидом осмия, бихроматом калия как электроциклические реакции.
 - 10. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.
 - 11. Ароматичность фуллеренов.

Ответ должен соответствовать сути вопроса и сопровождаться примерами и схемами химических реакций.

Информация о разработчиках

Бугаева Александра Игоревна, канд. хим. наук, кафедра органической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.