

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

Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. декана химического факультета

А. С. Князев

Рабочая программа дисциплины

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. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

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. Задачи освоения дисциплины

– Научиться оценивать влияние различных факторов (природа реагентов, природа растворителя, катализатор, температура и др.) на скорость, селективность и направление конкурирующих реакций в органической химии, сопоставлять общие и специфические особенности химического поведения органических молекул;

– Научиться применять теории строения и реакционной способности органических соединений и современные подходы к рассмотрению химических реакций (теория молекулярных орбиталей, теория переходного состояния) для объяснения закономерностей протекания химических реакций в органической химии.

– Предлагать логически обоснованный механизм химической реакции, а также способы его подтверждения.

– Научиться применять понятийный аппарат квантовой, физической, органической химии для решения практических задач профессиональной деятельности.

3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к Блоку 1 «Дисциплина (модули)».

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор. Дисциплина входит в модуль Органическая химия.

4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине

Восьмой семестр, экзамен

5. Входные требования для освоения дисциплины

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: «неорганическая химия», «физическая химия», «органическая химия», «строение вещества», где приобретают необходимые профессиональные компетенции по атомно-молекулярной теории строения соединений, образования химических связей, их энергетике, а также принципам физико-химических методов исследования органических веществ. До изучения дисциплины «Теоретические основы органической химии» студенты должны знать механизмы органических реакций, уметь определять реакционную способность органических соединений, видеть связь и различие между классами органических соединений.

6. Язык реализации

Русский

7. Объем дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 з.е., 144 часов, из которых:

-лекции: 32 ч.

-практические занятия: 32 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

8. Содержание дисциплины, структурированное по темам

Раздел 1. Методы исследования механизмов органических реакций

Тема 1. Общие представления о механизмах органических реакций

Стадии изучения механизма реакций. Эффекты заместителей в органических соединениях. Кинетический изотопный эффект.

Тема 2. Представления о взаимном влиянии атомов в молекулах

Полярность ковалентных связей. Поляризуемость ковалентных связей. Индукционный механизм передачи влияния заместителей. Эффект поля. Количественная оценка индукционного влияния заместителей. Уравнение Тафта. Сопряженный механизм передачи влияния заместителей. Качественная оценка силы и направления мезомерных эффектов $\pm M$ -заместителей. Количественная оценка электронного влияния заместителей по эффекту сопряжения. Уравнение Гаммета. Термодинамический анализ уравнения Гаммета. Изозэнтальпийная, изоэнтропийная серии. Эффекты сверхсопряжения и обратного сверхсопряжения.

Раздел 2. Реакционноспособные интермедиаты в органических реакциях

Тема 3. Свободные радикалы

Алкильные радикалы; строение и основные способы генерирования. Термодинамическая и кинетическая устойчивость радикалов. Обнаружение и установление строения свободных радикалов. Спин-ловушки. Методы изучения радикалов, использование явления ХПЯ для выявления радикальных стадий химических реакций. σ - и π - Радикалы. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Стабильные радикалы.

Тема 4. Карбены и нитрены

Способы генерирования и реакции с участием карбенов. Основные методы изучения строения карбенов. Влияние заместителей на относительную устойчивость алкилкарбенов.

Строение метилена и диформетилена. Спектроскопия матричной изоляции. Нитрены и ионы нитрения. Примеры реакций с их участием.

Тема 5. Карбокатионы и частицы с электронодефицитными атомами азота и кислорода

Карбониевые и карбениевые ионы. Генерация *трет*-бутильного катиона в суперкислых средах. Строение катионов CH_3^+ и CH_5^+ . Основные типы карбокатионов (алкильные, бензильные, енильные, арениевые, ароматические, с гетероатомами у карбониевого центра, винильные и др.) и механизмы их стабилизации. Катион тропилия и его свойства. Шкала стабильности карбениевых ионов $\text{p}K_{\text{R}^+}$. Неклассические карбокатионы.

Тема 6. Карбанионы

Свободные карбанионы в газовой фазе. Получение карбанионов в растворах в суперосновных средах. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватно-разделенные ионные пары. $\text{C}\equiv\text{N}$ -Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность.

Тема 7. Катион- и анион-радикалы

Методы их генерирования в растворах. Реакции с участием ион-радикалов. Основные методы получения информации о структуре и электронном строении ион-радикалов. Типы ион-радикалов. Теория КПЗ. SET-Механизм в органических реакциях и его обнаружение методом ХПЯ. Примеры таких реакций. Одноэлектронный сдвиг. Стабильные ион-радикалы.

Тема 8. Редкие интермедиаты. Напряженные углеводороды

Раздел 3. Согласованные реакции и роль орбитальной симметрии в реакциях согласованного типа

Тема 9. Теория перциклических реакций

Классификация перциклических реакций по Вудворду-Хоффману. Молекулярно-орбитальная теория перциклических реакций. Перциклические орбитали; супраповерхностные и антаповерхностные взаимодействия. Хюккелевская и мёбиусовская топология переходного состояния. Разрешённые и запрещённые реакции. Сохранение орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана.

Тема 10. Циклоприсоединение

Применение метода ВМО к анализу этих реакций. Метод граничных орбиталей, корреляционных диаграмм и ароматического переходного состояния. Классификация реакций циклоприсоединения по числу электронов, типу орбиталей и геометрии перекрывания.

Тема 11. Электроциклические реакции. Сигматропные перегруппировки

Механизм. Конротаторные и дисротаторные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана для электроциклических реакций. Порядок сигматропного сдвига. Примеры сигматропных сдвигов. Перегруппировки Вагнера-Меервейна, пинаколиновая и др.

9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости, тестов по лекционному материалу, индивидуальных заданий (докладов), выполнения домашних заданий и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр.

10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

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.

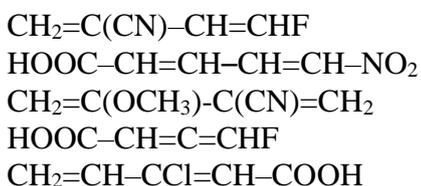
Вторая часть, проверяющая ПК-1, представлена в виде задачи. Ответ предполагает решение задачи и интерпретацию полученных результатов.

Примерный перечень теоретических вопросов:

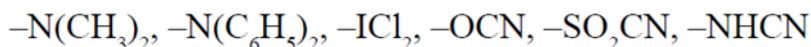
1. Индукционный механизм передачи влияния заместителей и его количественная оценка.
2. Сопряженный механизм передачи влияния заместителей. Уравнение Гаммета.
3. Принцип линейности свободных энергий. Термодинамический анализ уравнения Гаммета.
4. Типы органических оснований: -ониевые основания, вторичные 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 карбокатионы: 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 ХПЯ.
12. Метод МО, приближение ЛКАО. Вариационный принцип определения энергии МО.
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?



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



	1	2	3	4	5	6
σ_{M}	-0.07	0.21	-0.15	0.67	1.10	1.1
σ_{N}	-0.28	0.06	-0.83	0.54	1.11	1.26

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.

11. Учебно-методическое обеспечение

а) Электронный учебный курс по дисциплине в электронном университете «Moodle» - <https://moodle.tsu.ru>

б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине.

в) План семинарских / практических занятий по дисциплине.

г) Методические указания по организации самостоятельной работы студентов.

12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

а) основная литература:

– Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Изд. Бином, 2012. – Т. 1–4.

– Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии: Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений: Учебник для

вузов / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – 2-е изд., перераб.. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1991. – 560 с.

– Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд; Пер. с англ. К. П. Путина; Под ред. И. П. Белецкой. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.

– Терней А. Л. Современная органическая химия: В 2 т. / Пер. с англ. Е.И. Карпейской, М.И. Верховцевой; Под ред. Н. Н. Суворова. – М.: Мир, 1981.

б) дополнительная литература:

– Кери Ф. Углубленный курс органической химии: В 2 кн. Кн. 1 / Ф. Кери, Р. Сандберг; Пер. с англ. Г. В. Гришиной и др.; Под ред. В. М. Потапова. – М.: Химия, 1981. – 519 с. – URL: <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000049573/000049573.djvu>

– Кери Ф. Углубленный курс органической химии: В 2 кн. Кн. 2 / Ф. Кери, Р. Сандберг; Пер. с англ. Г. В. Гришиной и др. ; Под ред. В. М. Потапова. – М.: Химия, 1981. – 454 с. – URL: <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000049522/000049522.djvu>

– Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; Пер. с англ. Н. Г. Луценко; Под ред. В. Ф. Травеня. – 4-е изд. – М. : Химия, 1991. – 448 с.

– Теоретические основы органической химии: учебное пособие. Вып. 1А / [сост.] Прялкин Б. С. ; Нац. исслед. Том. гос. ун-т, Каф. органической химии. – Томск: 2013. – 34 с.

– Химия гиперкоординированного атома углерода // Дж. Ола, Г. К. Пракаш, Р. Е. Уильямс, Л. Д. Филд, К. Уэйд – М.: Мир, 1990.

– Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука СО РАН, 1998. – 334 с.

– Джилкрист Т., Сторр. Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. – М.: Мир, 1976.

– Глоссарий терминов, используемых в теоретической органической химии. // Ж. органич. химии. 2001. – Т. 37. – вып. 1. – С. 156–160; вып. 2. – С. 310–313; вып. 3. – С. 476–480; вып. 4. – С. 637–640; вып. 5. – С. 794–800; вып. 6. С. 948–952; вып. 7. С. 1105–1112.

в) ресурсы сети Интернет:

– ScienceDirect [Electronic resource] / Elsevier B.V. – Electronic data. – Amsterdam, Netherlands, 2016. – URL: <http://www.sciencedirect.com/>

– Oxford University Press [Electronic resource]: journals / Oxford University Press (OUP), University of Oxford. – Electronic data. – Oxford, United Kingdom, 2015. – URL: <http://www.oxfordjournals.org/en/>

– Таблицы значений рКа – <https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/>

13. Перечень информационных технологий

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

– Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);

– публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

– Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ – <http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>

– Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ – <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>

– ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>

– ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>

14. Материально-техническое обеспечение

Аудитории для проведения занятий лекционного типа.

Аудитории для проведения занятий семинарского типа, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

Специализированная лаборатории по хроматографии, оснащенная газовыми хроматографами «Хром-5», «Agilent 6890N».

Аудитории для проведения занятий лекционного и семинарского типа индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации в смешанном формате («Актру»).

15. Информация о разработчиках

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