

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ТГПУ)



[Handwritten signature]

декан факультета

[Handwritten signature: Юрченко В.А.]

09

2012 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

М.2.В.03.АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(УКАЗЫВАЕТСЯ НАИМЕНОВАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) В СООТВЕТСТВИИ С РАБОЧИМ УЧЕБНЫМ ПЛАНОМ)

ТРУДОЕМКОСТЬ (В ЗАЧЕТНЫХ ЕДИНИЦАХ) 6

Направление подготовки: 050100.68 Педагогическое образование

Магистерская программа: Химическое образование

Квалификация (степень) выпускника: магистр

1. Цели и задачи дисциплины:

Целью изучения данного курса является формирование глубоких знаний в области свойств органических соединений и управления их химическим поведением. Основное внимание в данном курсе направлено на углубленное изучение механизмов органических реакций в важнейших направлениях органической химии с использованием π - и σ -систем, а также свободных радикалов. Особое внимание уделено стереохимии различных реакций, рассмотрены различные варианты управления стереоспецифичностью реакций.

Глубокие знания современных основ органической химии необходимы магистрантам для описания структуры и физико-химических свойств различных химических соединений, в частности биологически активных в тонком органическом синтезе и в химико-фармацевтической промышленности на достаточно высоком научном уровне.

2. Место учебной дисциплины в структуре основной образовательной программы.

В информационном и логическом планах дисциплина «Актуальные вопросы органической химии» последовательно развивает общий университетский курс «Органическая химия» ООП бакалавриата. В свою очередь, она служит методологической основой при изучении элективных дисциплин, выполнении самостоятельных научных исследований, подготовке магистерской диссертации.

Для успешного усвоения спецкурса необходимы знания общего курса органической химии, теоретических основ органической химии, стереохимии и физико-химических методов исследования.

3. Требования к уровню освоения содержания дисциплины:

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование и развитие специальных компетенций (СК), а также общепрофессиональных (ОПК-1) и профессиональных компетенций (ПК-1-4, 8-10, 13-21), общекультурных компетенций (ОК-4-6).

Магистрант, успешно освоивший курс, должен:

- 1) владеть основными понятиями общей и органической химии;
- 2) знать современные методы органического синтеза, включая использование катализаторов и других средств оптимизации органических реакций;
- 3) владеть современными инструментальными методами исследования строения органических молекул;
- 4) уметь пользоваться научной и справочной литературой по органическому синтезу и общей органической химии.

Успешное усвоение курса строения вещества требует знания следующих дисциплин:

- высшей математики;
- физики;
- вычислительной техники;
- неорганической химии;
- физической химии;
- органической химии.

4. Общая трудоемкость дисциплины 6 зачетных единиц и виды учебной работы:

Вид учебной работы	Трудоемкость: зачетные единицы, часы (в соответствии с учебным планом)	Распределение по семестрам, часы (в соответствии с учебным планом)			
		Семестры			
	Всего: 6 зачетных единиц – 216 часов	1	2	3	4
Общая трудоемкость дисциплины	216		216		
Аудиторные занятия	51		51		

Вид учебной работы	Трудоемкость: зачетные единицы, часы (в соответствии с учебным планом) Всего: 6 зачетных единиц – 216 часов	Распределение по семестрам, часы (в соответствии с учебным планом)			
		Семестры			
		1	2	3	4
Лекции	17		17		
Практические занятия (ПЗ)	34		34		
Семинары (С)					
Лабораторные работы (ЛР)					
В том числе в интерактивной форме	22		22		
Самостоятельная работа	138		138		
Курсовой проект (работа)					
Расчетно-графические работы					
Реферат					
И (или) другие виды самостоятельной работы					
Вид итогового контроля (зачет, экзамен)	27		27 экзамен		

5. Содержание учебной дисциплины.

5.1. Разделы дисциплины и виды занятий.

№п/п	Наименование раздела дисциплины (темы)	Виды учебной работы (час) (в соответствии с учебным планом)				
		Аудиторные часы				Самостоятельная работа (час)
		Лекции	практические (семинары)	лабораторные	В т.ч. интерактивные формы обучения (не менее 20 %)	
1	Методы исследования механизма органических реакций.	2	6	-	3	24
2	Орбитальные взаимодействия в согласованных и многостадийных органических реакциях.	4	4		3	16
3	Основные закономерности различных типов органических реакций с точки зрения орбитальных взаимодействий.	3	6		4	24
4	Донорно-акцепторные взаимодействия в органической химии.	2	4		3	16
5	Использование квантово-химических параметров для анализа механизма органических реакций.	4	10		6	40
6	Радикалы в органиче-	2	4		3	18

№п /п	Наименование раздела дисциплины (темы)	Виды учебной работы (час) (в соответствии с учебным планом)				
		Аудиторные часы				Самостоятельная работа (час)
		Лекции	практические (семинары)	лабораторные	В т.ч. инте- рактивные формы обучения (не менее 20 %)	
	ских реакциях.					
	ИТОГО	17	34		22	138

5.2. Содержание разделов дисциплины.

5.2.1. Основные типы реакций органических соединений: перегруппировки, рекомбинация и диссоциация, бимолекулярное замещение, перенос электрона. Деление реакций на нуклеофильные, электрофильные и гомолитические. Общая классификация механизмов. Понятие о переходном состоянии. Стадии изучения механизма реакций: материальный баланс, кинетика, стереохимические корреляции, изотопные и структурные метки, влияние заместителей, растворителя, катализаторов, поиск нестабильных интермедиатов. Термодинамические параметры реакций. Величина энтропии активации для реакций разных типов. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций. Уравнение Гаммета. Константы заместителей и константы реакций, их знак и абсолютная величина. Константы σ^+ , σ^- , σ^* , σ_I . Стерические эффекты. Уравнение Тафта. Соотношение линейности свободных энергий в исследовании переходного состояния.

5.2.2. Характерные особенности: высокая стерео- и региоселективность, изменение селективности при переходе от термической к фотохимической активации. Молекулярно-орбитальная теория перициклических реакций. Разрешённые и запрещённые реакции; относительность такого разграничения. Объяснение разрешённых и запрещённых путей реакций методами возмущения МО, корреляционных диаграмм и ароматического и антиароматического переходного состояния. Сохранение орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана.

5.2.3. Построение молекулярных орбиталей бензола и монозамещённых бензолов. Ориентация и реакционная способность производных бензола в реакциях электрофильного замещения с точки зрения орбитальной теории. Орбитальный и зарядовый контроль. Факторы парциальных скоростей. Селективность и её связь со структурой переходного состояния. Энергия и симметрия граничных орбиталей дизамещённых бензолов. Орбитальные коэффициенты и ориентация нуклеофильного замещения в $S_N2(Ar)$, другие механизмы ароматического нуклеофильного замещения.

5.2.4. Донорно-акцепторные взаимодействия как элементарный акт многих органических и природных процессов. Кислоты Льюиса. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Орбитальный и зарядовый контроль. Применение принципа ЖМКО к органическим реакциям. Кислоты Брёнстеда. Связь между протонной и льюисовской основностью, уравнение Эдвардса. Разбавленные растворы. Сила кислот и оснований. Эффекты сольватации. Кислотный и основной катализ. Специфический и общий кислотный и основной катализ. Уравнение Брёнстеда. Кислотные функции и скорости реакций. Суперкислые среды. Превращения органических молекул в суперкислых средах.

5.2.5. Расчет энергий МО: циклобутadiен, бензол, этилен, циклические полиены, молекулы с гетероатомами, полициклоароматические соединения. Электронные плотности, заряды,

порядки связей, поляризуемости. Теплоты атомизации полиенов. Энергетические критерии ароматичности. Энергия резонанса. Расчет физических свойств сопряженных соединений. Индексы реакционной способности. Электрофильное и нуклеофильное замещение. Реакции радикального замещения. Реакции присоединения.

5.2.6. Электронная структура радикалов. Устойчивые радикалы: бензильный, аллильный. Реакции радикального присоединения и замещения. Карбены: электронная структура, электрофильные, радикальные и нуклеофильные свойства карбенов. Перегруппировки в радикальных реакциях.

6.1. Рекомендуемая литература:

а) основная литература:

1. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций : учебное пособие / О. Х. Полещук. - Томск: ТГПУ, 2007. - 176 с.
2. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций: учебное пособие/ О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер - Томск: ТГПУ, 2007. - 159 с.
3. Магдесиева, Т. В. Применение орбитального подхода в органической химии, Методическое пособие для студентов и аспирантов/ Магдесиева Т. В. М.: МГУ, 2008. - 100 с.
4. Магдесиева, Т. В. Сборник задач по курсу лекций «Применение орбитального подхода в органической химии», Методическое пособие для студентов и аспирантов. / Магдесиева, Т. В., Сазонов, П. К.М.: МГУ, 2008. -75 с.

б) дополнительная литература:

1. Реутов, О. А. Органическая химия / Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. - М.: Изд-во МГУ, т. 1-4, 1999. -.
2. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. -М.: Соломон-Пресс, 2005. - 536 с.
3. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. - Ростов/Дон.: Феникс, 1997. -560 с.
4. Pearson, R. G. Chemical Hardness / R. G. Pearson. -Wiley-VCH, 1997. -198p.
5. Koch W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. Holthausen. -Wiley-VCH, 2000. -250p.

7.1. Средства обеспечения освоения дисциплины

Расчетные квантово-химические программы: Gaussian, Chem Office, Hyper Chem, доступ в Интернет, базы данных.

7.2. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Компьютерный класс с сервером и 11 терминалами.

8. Методические рекомендации по организации освоения дисциплины:

8.1. Методические рекомендации преподавателю:

На первом курсе магистратуры студенты используют расчеты электронной структуры молекул для изучения современных органических реакций, в частности их механизмов. Теоретические знания, полученные ранее из лекционных курсов бакалавриата по органической химии, органическому синтезу, компьютерному моделированию, закрепляются на лабораторных занятиях, на которых также вырабатываются практические умения выбора необходимых молекулярных структур и их расчета неэмпирическими квантово-химическими методами. Особое внимание уделяется основным типам реакций органических соединений: перегруппировке, рекомбинации и диссоциации, бимолекулярному замещению, переносу электрона, донорно-акцепторному взаимодействию в органической химии. Промежуточ-

ные срезы знаний проводятся после изучения основных тем курса. Промежуточный срез знаний проводится заданием определенной реакции и метода расчета и последовательным решением предлагаемой задачи. Может также проводиться тестирование в компьютерном классе с использованием специальной программы. Задания находятся на сайте ТГПУ. Тестирование студенты могут осуществлять в свободном доступе в качестве самостоятельной подготовки, как по отдельным темам, так и по семестрам. Занятия заканчиваются итоговым экзаменом. В течение всего обучения студенты выполняют индивидуальные задания, разрабатываемыми преподавателями по всем изучаемым темам курса.

8.2. Методические указания для студентов:

8.2.1. Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы:


1. Классификация органических соединений
2. Типы химических связей. Образование ковалентных связей атомом углерода
3. Взаимное влияние атомов в молекуле
4. Образование и стабильность промежуточных частиц
5. Кислотно-основные свойства органических соединений
6. Классификация реакций в органической химии
7. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения. Примеры нуклеофильных субстратов и реагентов
8. Механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения
9. Механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения
10. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения
11. Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения (структура субстрата, активность реагента)
12. Факторы, влияющие на механизм и скорость нуклеофильного замещения (природа замещаемых групп, влияние растворителей и катализаторов)
13. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода
14. Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений
15. Согласованная и несогласованная ориентация
16. Реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование)
17. Реакции электрофильного замещения (галогенирование, алкилирование, ацилирование)
18. Полуэмпирические теплоты образования химических соединений.
19. Возможность раздельного рассмотрения σ - и π -электронов.
20. Расчет энергий МО в методе Хюккеля на примере циклопропена.
21. Электронное и пространственное строение молекулы циклобутана.
22. Правило Хюккеля в молекуле бензола.
23. Правило Хюккеля и электронное строение сопряженных циклических соединений.
24. Расчет коэффициентов при атомных орбиталях в МО Хюккеля на примере молекулы этилена.
25. Расчет молекулярных уровней энергии в полиенах.
26. Отличие молекул с гетероатомами при расчете методом Хюккеля.
27. Электронная плотность, заряды, порядки связей и поляризуемости.
28. Матрица плотности первого порядка.
29. Теоремы Коулсона для альтернантных углеводородов.
30. Теплоты атомизации полиенов.
31. Хюккелевская энергия резонанса для сопряженных систем.
32. Дьяровская энергия резонанса в ароматических, антиароматических и неароматических молекулах.
33. Электронные спектры поглощения и σ -, π -, n -переходы в спектрах.

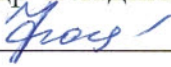
8.3. Примерный перечень вопросов к экзамену:

1. Определите направление электрофильного ароматического замещения в нафталине и антраcene, используя приближения изолированной и реагирующей молекулы.
2. Определите, какое положение окажется предпочтительным при реакции радикального замещения в нафталине. Рассчитайте индексы свободной валентности, энергии радикальной локализации и индекс Дьюара.
3. Объясните, почему в четных альтернантных углеводородах (АУ) нуклеофильная, электрофильная и радикальная атаки происходят часто по одним и тем же положениям. Как связаны между собой величины индексов локализации L_{μ}^{+} , L_{μ} , L_{μ}^{-} для четных АУ.
4. На основании расчета величин энергии локализации сопоставьте реакционную способность этилена, бутадиена и бензола при радикальной атаке. Какой из углеродных атомов бутадиена оказывается при этом более реакционноспособным?
5. Определите направление электрофильного замещения в пиридине, рассчитав индексы Дьюара N_{μ} . Примите для атома азота $\delta\alpha_N=0.5\beta$ и для всех углеродных атомов $\delta\alpha=0$.
- а) 2, б) 3, в) 4
6. Расчеты фенола методом ППП привели к следующим величинам π -электронных зарядов в основном состоянии (с ОН-группой связан C_1): $Q_1=-0.0554$; $Q_2=-0.0801$; $Q_3=0.0177$; $Q_4=-0.0440$ и в первом возбужденном синглетном состоянии: $Q_1=0.1015$; $Q_2=-0.0928$; $Q_3=-0.0869$; $Q_4=0.0513$. Рассмотрите реакционную способность различных углеродных атомов фенола в этих состояниях по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам.
7. Укажите последовательность отдельных стадий электрофильного замещения:
 - а) $\text{XeF}_2 + \text{F}^{'+} \rightleftharpoons \text{XeFF}^{\cdot} + \text{F}^+$
 - б) $\text{NH}_3 + \text{H}^{'+} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{H}^{\cdot} + \text{H}^+$
8. Какую геометрию должны иметь продукты реакций присоединения нуклеофилов и электрофилов: а) $\text{BeH}_2 + \text{H}^+$; б) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$; в) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$?
9. При помощи метода граничных орбиталей покажите, что в реакциях присоединения протонных кислот или воды к несимметричным олефинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода (правило Марковникова).
10. Дать описание приближения изолированной и реагирующей молекулы.
11. Чем отличается электрофильное замещение в ароматическом ядре.
12. определить приближение локализации и переходное состояние.
13. Показать на примерах нуклеофильное замещение, анионный σ - комплекс.
14. Показать на примерах реакции радикального замещения, индекс свободной валентности.
15. Дать понятие о реакции присоединения ароматических соединений.
16. Объяснить принципы качественной теории молекулярных орбиталей.
17. Постройте профиль реакции S_N2 : $\text{N}^- + \text{RX} \rightleftharpoons \text{RN} + \text{X}^-$, исходя из реагентов и продуктов Cl^- , F^- , CH_3Cl , CH_3F . Сделайте выводы о переходных состояниях и локальных минимумах.
18. Дать понятие о локализованных молекулярных орбиталях.
19. Рассмотреть основные положения теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей.
20. Рассмотреть принцип сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях.
21. Провести анализ перициклических реакций с помощью метода корреляционных диаграмм.
22. Рассмотреть обобщенное правило отбора по симметрии для согласованных перициклических реакций.
23. Оценить ароматичность и правила Вудворда-Хоффмана для перициклических реакций.
24. Каким образом можно провести расчет энергий взаимодействия по методу МО.
25. Что представляют из себя граничные орбитали взаимодействующих молекул и оптимальный путь химической реакции.
26. В каких реакциях можно использовать приближение Клопмана.

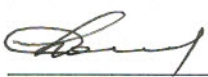
Программа составлена в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлению 050100.68 Педагогическое образование (Химическое образование).
(указывается номер и наименование направления подготовки (специальности))

Программу составили:

Полещук Олег Хемович, д.х.н., профессор кафедры органической химии ТГПУ 

Фатеев Александр Владимирович, к.х.н., доцент кафедры органической химии ТГПУ 

Программа утверждена на заседании кафедры органической химии ТГПУ протокол № 8 от «28» сентября 2012 г.

Заведующий кафедрой органической химии  О. Х. Полещук

Рабочая программа одобрена методической комиссией биолого-химического факультета ТГПУ «3» сентябрь 2012г. №4

Председатель методической комиссии БХФ  Е.П. Князева.