

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебно-методической
работе, д-р филол. наук, профессор

Б.Г. Едина

« 01 » июля 2016 г.



Рабочая программа дисциплины

Механизмы органических реакций и методы их установления

Направление подготовки кадров высшей квалификации

04.06.01 Химические науки

Направленность

Органическая химия

Квалификация (степень) выпускника

Исследователь. Преподаватель-исследователь

Форма обучения

Очная

Саратов
2016

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цель дисциплины:

Целями освоения дисциплины «Механизмы органических реакций и методы их установления» являются:

1. знакомство с теоретическими основами современной органической химии, с актуальными направлениями исследований в современной теоретической и экспериментальной химии;
2. формирование глубокого понимания взаимосвязей между строением органических соединений, их реакционной способностью и механизмами превращений;
3. выработка умения анализировать научную литературу - в том числе на иностранном языке - при выборе направления исследования, самостоятельно составлять план исследования,
4. формирование навыков применения полученных знаний при выполнении работы, связанной со своей будущей профессиональной деятельностью.

Задачи:

- ознакомление с возможностями квантовохимического предсказания механизмов реакций и реакционной способности органических соединений;
- владение основными понятиями теоретической органической химии, приемами решения исследовательских задач, связанных с анализом строения и реакционной способностью органических соединений.
- приобрести умение с помощью современных информационных технологий самостоятельно анализировать научную литературу, приобретать, обрабатывать новые знания по дисциплине «Механизмы органических реакций и методы их установления», а также применить их в ходе выполнения лабораторных экспериментов.

2. Место дисциплины в структуре ООП аспирантуры

Дисциплина «Механизмы органических реакций и методы их установления» является обязательной дисциплиной, входит в состав Блока 1 «Дисциплины (модули)» и относится к вариативной части ООП по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность органическая химия – Б1.В.ОД.2.1.

Дисциплина «Механизмы органических реакций и методы их установления» изучается в 3 семестре.

Входные знания, умения и компетенции, необходимые для изучения данного курса, формируются в процессе изучения профильных дисциплин, осваиваемых в рамках программ магистратуры. Взаимосвязь курса с другими дисциплинами ООП способствует углубленной подготовке аспирантов к решению специальных практических профессиональных задач и формированию необходимых компетенций.

3. Результаты обучения, определенные в картах компетенций и формируемые по итогам освоения дисциплины

Процесс изучения дисциплины «Механизмы органических реакций и методы их установления» направлен на формирование следующих компетенций:

- 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).
- умение прогнозировать конечный результат исследования при выполнении профессиональных функций, опираясь на фундаментальные основы химии, накопленный экспериментальный опыт, современные наукоемкие технологии и аппаратный парк (ПК-1).

В результате освоения дисциплины аспирант должен

знать:

- методы критического анализа и оценки современных научных достижений, а также методы генерирования новых идей при решении исследовательских и практических задач при изучении путей и механизмов органических реакций, в том числе в междисциплинарных областях
- возможные экспериментальные подходы к решению исследовательской задачи, принципы функционирования аппаратного сопровождения эксперимента и идентификации конечного продукта при исследовании механизмов органических реакций

уметь:

- при решении исследовательских и практических задач по изучению механизмов органических реакций генерировать новые идеи, поддающиеся операционализации исходя из наличных ресурсов и ограничений;
- уметь применить накопленные экспериментальные и теоретические знания к прогнозированию результата проведенного исследования превращений органических соединений.

владеть:

- навыками критического анализа и оценки современных научных достижений в области органической химии и результатов деятельности по решению исследовательских и практических задач, направленных на изучение закономерностей и механизмов органических реакций, в том числе в междисциплинарных областях, а именно способностью к доказательству наличия интермедиатов органических реакций, к прогнозу механизмов направления превращений органических соединений.;
- навыками комплексного планирования эксперимента, наукоемкими технологиями и предвидения конечного результата проводимого исследования превращений органических соединений.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 часов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу аспирантов и трудоемкость (в часах)			Формы текущего контроля успеваемости (по темам) Формы промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	СР	
I	Раздел 1 Строение и реакционная способность органических соединений					Дискуссия
1.1.	Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Теория ароматичности.	3	2		6	
1.2.	Электронные и пространственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Водородная связь.	3	2		6	
II	Раздел 2 Активные частицы					Дискуссия
2.1.	Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения.	3	16		20	
III	Раздел 3 Механизмы органических реакций и методы их изучения					Дискуссия
3.1.	Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Координата реакции и переходное состояние.	3	8		12	
3.2.	Методы установления механизмов органических реакций. Влияние растворителей на механизм реакций.	3	8		12	
3.3.	Реакции замещения	3	12		14	
3.4.	Реакции присо-	3	12		14	

	единения по кратным связям и элиминирования.					
3.5.	Таутомерия и двойственная реакционная способность. Валентная таутомерия.	3	6		12	
3.6.	Перегруппировки. Сигматропные перегруппировки.	3	6		12	Доклады
Итого: 180 часов			72		108	
						Зачет

Содержание дисциплины

Раздел I. Строение и реакционная способность органических соединений.

1.1. Современное состояние теории химического строения. Метод валентных связей, концепция резонанса. Метод молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Теория валентности. Гибридизация атомных орбиталей. Орбитали в напряженных циклах. Химические связи с дефицитом электронов. Строение ароматических соединений. Критерии ароматичности. Антиароматические, гомоароматические, мезоионные соединения.

1.2. Электронные и пространственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Бренстедовская и льюисовская кислотность и основность органических соединений. Концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Водородная связь и факторы, влияющие на её геометрию и прочность.

Раздел II. Активные частицы в органических реакциях.

2.1. Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения. Карбанионы, илиды. Карбокатионы, «неклассические» карбокатионы. Свободные радикалы. Катион- и анион-радикалы. Карбены. Нитрены.

Раздел III. Механизмы органических реакций и методы их изучения.

3.1. Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Координата реакции и переходное состояние. Механизмы органических реакций. Методы установления механизмов реакций. Порядок и молекулярность реакции. Координата реакции, переходное состояние. Термодинамический и кинетический контроль. Энергетика реакции.

3.2. Методы экспериментального изучения механизмов органических реакций. Метод изотопной метки, кинетический изотопный эффект, метод ловушки интермедиатов, обнаружение интермедиатов спектральными методами. Влияние растворителей на таутомерное состояние молекул, конформацию и на механизм реакций.

3.3. Реакции замещения.

Реакции нуклеофильного замещения, механизмы. Зависимость механизма от структуры субстрата и растворителя. Зависимость скорости реакции от природы уходящей группы. Участие соседней группы. Перегруппировки, сопровождающие нуклеофильное замещение. Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода. Механизмы замещения в аренах.

Реакции электрофильного замещения. Механизмы замещения у sp^2 -гибридного атома и у насыщенного атома. Замещение в ароматическом и гетероциклическом кольце. Влияние электронных и пространственных эффектов на направление электрофильных атак.

4.4. Реакции присоединения по кратным связям и элиминирования. Электрофильное и нуклеофильное присоединение. Механизмы, стереохимия и региоселективность. Влияние заместителей на скорость присоединения. Присоединение к сопряженным системам. Реакции 1,1- и 1,2-элиминирования, механизмы, стереохимия, скорость и структуры продуктов. Конкуренция реакций элиминирования и замещения.

4.5. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Соотношение понятий таутомерии и двойственной реакционной способности. Классификация таутомерных превращений и их механизмы. Роль катализатора. Влияние на скорость таутомеризации и положение таутомерного равновесия различных факторов. Валентная таутомерия. Двойственная реакционная способность анионов. Объяснение двойственной реакционной способности с позиций теории ВМО и ЖМКО.

4.6. Перегруппировки. Классификация перегруппировок по типам структуры и реагента.

Перегруппировки: пинаколиновая, ретропинаколиновая. Демьянова, Вагнера-Меервейна, Виттига, Стивенса, Фаворского, Гофмана, Курциуса, Бекмана. Сигматропные перегруппировки.

5. Образовательные технологии, применяемые при освоении дисциплины

Лекции, доклад, дискуссия

Изучение дисциплины «Механизмы органических реакций и методы их установления» предусматривает использование в учебном процессе активных и интерактивных форм аудиторных занятий в сочетании с самостоятельной работой аспирантов с целью развития профессиональных навыков. К активным и интерактивным формам проведения аудиторных занятий:

- 1) лекции с элементами дискуссии;
- 2) доклад;
- 3) групповые дискуссии по контрольным вопросам, связанным с изучаемым разделом дисциплины, которые формируют у аспирантов необходимые навыки мышления в области органической химии.

Успешное освоение материала курса опирается на большую самостоятельную работу аспирантов с необходимыми элементами руководства со стороны преподавателя.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.

Самостоятельная работа аспирантов заключается в изучении теоретических вопросов по лекциям, рекомендованной литературе и заданий для домашней работы с дальнейшим их обсуждением во время аудиторных занятий. При выполнении самостоятельной подготовки обучающиеся обеспечены доступом к библиотечным фондам, сети Интернет с публичными базами данных по химическим структурам.

6.1. Виды самостоятельной работы

Раздел/Тема дисциплины	Вид самостоятельной работы	Литература
1.1. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Теория ароматичности. Электронные и пространственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Водородная связь.	<i>проработка вопросов с помощью основной и дополнительной литературы</i>	1,3,5
	<i>подготовка к дискуссии</i>	
2. Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения.	<i>проработка вопросов с помощью основной и дополнительной литературы</i>	1,3
	<i>подготовка к дискуссии</i>	
3.1. Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Координата реакции и переходное состояние. 3.2. Методы установления механизмов органических реакций. Влияние растворителей на механизм реакций.	<i>проработка вопросов с помощью основной и дополнительной литературы</i>	1, 2,3,5, 6
	<i>подготовка к дискуссии</i>	

3.3. Реакции замещения 3.4. Реакции присоединения по кратным связям и элиминирования. 3.5. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Валентная таутомерия.		
3.6. Перегруппировки. Сигматропные перегруппировки.	<i>проработка вопросов с помощью основной и дополнительной литературы</i>	1,2
	<i>подготовка докладов</i>	
Итого часов на самостоятельную работу: 108		

6.2. Вопросы для углубленного самостоятельного изучения по конкретным тематикам дискуссий

Тема 1. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Теория ароматичности. Электронные и пространственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Водородная связь.

1. Метод валентных связей, концепция резонанса. Метод молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО).
2. Использование метода молекулярных орбиталей для прогнозирования реакционной способности амбидентных ионов.
3. Связь межорбитального угла с характером орбиталей. Изменение гибридизации в ходе реакции.
4. Антиароматические, гомоароматические, мезоионные соединения.
5. Индуктивные и мезомерные эффекты – статические и динамические.
6. Стерические, трансаннулярные и иные пространственные влияния в молекуле. Связь электронных эффектов и реакционной способности с геометрией молекулы.
7. Влияние наличия связей с дефицитом электронов на реакционную способность молекулы.
8. Методы изучения водородной связи. Факторы, влияющие на её геометрию и прочность.
9. ОН-, СН-, NH-, SH-кислотность.
10. Способы оценки низких значений кислотности и основности.
11. Экспериментальные методы построения рядов кислотности и основности.

Тема 2. Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения.

1. Методы детектирования и изучения строения активных частиц.

2. Строение и устойчивость радикалов различных типов.
3. Строение и устойчивость карбокатионов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.
4. Карбанионы. Методы экспериментальной оценки стабильности.
5. Генерирование и реакции с участием карбенов и нитренов. Изучение структуры и электронного строения карбенов и нитренов.

Тема 3.1. Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Методы установления механизмов органических реакций. Влияние растворителей на механизм реакций. Реакции замещения. Реакции присоединения по кратным связям и элиминирования. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Валентная таутомерия

1. Координата реакции и переходное состояние.
2. Использование поверхностей потенциальной энергии для анализа структурных изменений системы в ходе органических реакций.
3. Классификации органических реакций.
4. Установление механизмов. Кинетический изотопный эффект, метод ловушки интермедиатов, обнаружение интермедиатов спектральными методами и др.
5. Расчетные методы установления механизмов реакций. Проблемы современных подходов.
6. Межмолекулярные взаимодействия в растворах. Влияние растворителей на геометрию молекул и их поведение в реакциях.
7. Механизмы нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения в алифатическом ряду. Смешанные механизмы.
8. Механизмы нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения в аренах и гетероциклических соединениях.
9. Экспериментальные критерии механизмов замещения.
10. Влияние среды на активность реагентов в реакциях замещения и на направление процесса.
11. Механизмы присоединения к кратным связям углерод-углерод и углерод-гетероатом.
12. Стереохимия присоединения по кратным связям.
13. Стереохимия, скорость и структуры продуктов гетеролитического элиминирования.
14. Соотношение продуктов замещения и элиминирования. Использование различных факторов для направленного проведения синтеза.
15. Виды таутомерии. Соотношение таутомеров и влияние различных факторов на таутомерное равновесие.
16. Двойственная реакционная способность и амбидентные субстраты и реагенты.
17. Валентная таутомерия. «Неклассические» карбокатионы. Конкретные примеры и пути превращений.
18. Способы оценки и прогноза таутомерного равновесия.

6.3. Порядок выполнения самостоятельной работы

Самостоятельная подготовка к занятиям осуществляется регулярно и определяется календарным графиком изучения дисциплины. В ходе освоения курса предполагается написание не менее 1 доклада, предполагается проработка вопросов с помощью основной и дополнительной литературы, работа со справочной литературой, подготовка к дискуссиям по тематическим разделам курса.

7. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины

7.1. Формы текущего контроля работы аспирантов

- 1) Вопросы для углубленного самостоятельного изучения (ко всем разделам дисциплины) для последующего обсуждения, в том числе в форме дискуссий.
- 2) Задания для подготовки доклада.

7.2. Порядок осуществления текущего контроля

Текущий контроль выполнения заданий осуществляется регулярно, начиная со 2-й недели семестра. Контроль и оценивание выполнения подготовки к дискуссиям осуществляется на протяжении всего семестра. Текущий контроль освоения отдельных разделов дисциплины осуществляется при помощи заслушивания решения обучаемого по конкретной ситуации в завершении изучения каждого раздела. Раздел по изучению перегруппировок предполагает заслушивание докладов. Система текущего контроля успеваемости служит в дальнейшем наиболее качественному и объективному оцениванию в ходе промежуточной аттестации.

7.3. Промежуточная аттестация по дисциплине

Промежуточная аттестация проводится в форме зачета.

7.4. Фонд оценочных средств

Содержание фонда оценочных средств см. Приложение №1.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Органическая химия / О. А. Реутов. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 726 с. (ЭБС «АЙБУКС»).
2. Domino-реакции в органическом синтезе /Л. Титце, Г. Браше, К. Герике; пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2010. 671 с.

б) дополнительная литература:

3. Бакстон Ш.Р. Робертс СМ. Введение в стереохимию органических соединений. От метана до макромолекул. - М. : Мир, 2005. - 311с.

4. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. - М.: Мир, 2001. - 532с.
5. Корольков Д.В., Скоробогатов А.Г. Основы теоретической химии. - М.: Академия, 2004. - 346с.
6. Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами. Саратов: ИЦ «Наука», 2010. 234 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

Ресурсы по химической графике, расчётам и прогнозированию свойств:

1. <http://www.way2drug.com/PASSOnline/> - PASS Online. Ресурс по Компьютерному предсказанию биологической активности веществ. Описание системы PASS, примеры практического применения, имеется возможность бесплатного тестирования системы.
2. <http://accelrys.com/products/informatics/cheminformatics/draw/no-fee.php> – Accelrys Draw. Программа химической графики. Аналог старого ISIS/Draw. Для студентов и преподавателей бесплатный вариант по представленной ссылке. Иные химические средства издателя, в том числе для работы с базами данных имеются по ссылке: <http://accelrys.com/products/informatics/cheminformatics/>
3. <http://www.cambridgesoft.com/> - ChemFinder, ChemOffice. Рисование формул, молекулярное моделирование, работа с базами данных. (В Институте химии имеется лицензия на версию «ChemBioOffice Ultra 2008»).
4. <http://www.hyper.com/> - HyperChem. Программа для молекулярного моделирования. (В Институте химии имеется 6 лицензий на версию «HyperChem Release 8.0 Professional»).

Публичные базы данных по химическим структурам:

1. [PubChem \(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov\)](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)
2. [ZINC \(zinc.docking.org\)](http://zinc.docking.org)
3. [DrugBank \(www.drugbank.ca\)](http://www.drugbank.ca)
4. [ChemSpider \(www.chemspider.com\)](http://www.chemspider.com)
5. [ChEMBL \(www.ebi.ac.uk\)](http://www.ebi.ac.uk)
6. [ChEBI \(www.ebi.ac.uk\)](http://www.ebi.ac.uk)

Электронные научные библиотеки и каталоги открытого доступа

1. <http://elibrary.ru> – Научная электронная библиотека, система РИНЦ.
<https://scholar.google.ru/> - Google Scholar – Поисковая система по научной литературе. Статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публика-

ции на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций.

2. <http://abc-chemistry.org/ru/> - Бесплатная научная химическая информация. Каталог бесплатных полнотекстовых журналов. В Каталог включены только те журналы, которые предоставляют постоянный бесплатный доступ к полным текстам статей, причем не менее чем к годовому комплекту.
3. <http://e.lanbook.com/> - Электронно-библиотечная система издательства "Лань".
4. <http://znanium.com/> - Электронная библиотечная система "Znanium.com"
5. <http://biblio-online.ru/> - Электронная библиотечная система издательства "Юрайт".
6. <http://ibooks.ru/> - Электронно-библиотечная система ibooks.ru.
7. <http://rucont.ru/> - Электронно-библиотечная система РУКОНТ.
8. <http://www.bibliorossica.com/> - Электронно-библиотечная система "БИБЛИОРОССИКА".
9. <http://library.sgu.ru/> - Сайт Зональной научной библиотеки им. В.А.Артисевич Саратовского государственного университета им.Н.Г.Чернышевского, в том числе:
10. <http://elibrary.sgu.ru/djvu/> - Электронная библиотека СГУ;
http://library.sgu.ru/cgi-bin/irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=ELBIB&P21DBN=ELBIB&S21FMT=&S21ALL=&Z21ID=&S21CNR= Электронная библиотека учебно-методической литературы СГУ;
11. <http://library.sgu.ru/index.php?page=tttt> - Полнотекстовые ресурсы СГУ.

Список программного обеспечения

Для доступа в интернет используется компьютеры (аудитория № 28а) с лицензионной операционной системой Windows, ChemBioOffice Ultra 2008, HyperChem, программы-браузеры (Mozilla и др.) для доступа к базам данных, научным библиотекам и каталогам данных.

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Для проведения занятий по дисциплине «Механизмы органических реакций и методы их установления», предусмотренной учебным планом подготовки аспирантов, имеется необходимая материально-техническая база, соответствующая действующим санитарным и противопожарным правилам и нормам:

1. лекционная аудитория, оснащенная оверхэд-проектором для демонстрации учебного материала;
2. специализированный компьютерный класс, оснащенный необходимым программным обеспечением и с выходом в Интернет;
3. аппаратное и программное обеспечение (и соответствующие методические материалы) для проведения самостоятельной работы по дисциплине;
4. лаборатории микроанализа и физико-химических методов исследования, снабженная хроматографом марки Shimadzu, ЯМР спектрометром Varian-400.

10. Особенности освоения дисциплины для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья

Для аспирантов с ограниченными возможностями здоровья предусмотрены следующие формы организации педагогического процесса и контроля знаний:

- для слабовидящих:

обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс; для выполнения контрольных заданий при необходимости предоставляется увеличивающее устройство;

задания для выполнения, а также инструкция о порядке выполнения контрольных заданий оформляются увеличенным шрифтом (размер 16-20);

- для глухих и слабослышащих:

обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости аспирантам предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- для лиц с тяжелыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих все контрольные задания по желанию аспирантов могут проводиться в письменной форме.

Основной формой организации педагогического процесса является интегрированное обучение инвалидов, т.е. все аспиранты обучаются в смешанных группах, имеют возможность постоянно общаться со сверстниками, легче адаптируются в социуме.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО (уровень подготовки кадров высшей квалификации) по направлению 04.06.01 Химические науки (направленность Органическая химия).

Автор (ы) программы Сорокин В.В., д.х.н., проф., проф. кафедры органической и биоорганической химии _____

Актуализированная программа одобрена на заседании кафедры органической и биоорганической химии от 18.06.2015 года, протокол № 10.

Программа актуализирована в 2016 г. (одобрена на заседании кафедры органической и биоорганической химии от 24.06.2016 года, протокол № 17)

Зав. кафедрой органической и биоорганической химии,
д.х.н., профессор

О.В. Федотова

Директор Института химии,
д.х.н., профессор

О.В. Федотова

**Фонд оценочных средств текущего контроля
и промежуточной аттестации**

1. Карта компетенций

Контролируемые компетенции (шифр компетенции)	Планируемые результаты обучения (знает, умеет, владеет, имеет навык)
<p>УК-1 способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений в области органической химии, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач при изучении путей и механизмов органических реакций, в том числе в междисциплинарных областях</p>	<p>Знать: методы критического анализа и оценки современных научных достижений, а также методы генерирования новых идей при решении исследовательских и практических задач при изучении путей и механизмов органических реакций, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1)- 2</p> <p>Уметь: при решении исследовательских и практических задач по изучению механизмов органических реакций генерировать новые идеи, поддающиеся операционализации исходя из наличных ресурсов и ограничений (УК-1)-2</p> <p>Владеть: навыками критического анализа и оценки современных научных достижений в области органической химии и результатов деятельности по решению исследовательских и практических задач, направленных на изучение закономерностей и механизмов органических реакций, в том числе в междисциплинарных областях, а именно способностью к доказательству наличия интермедиатов органических реакций, к прогнозу механизмов направления превращений органических соединений. (УК-1)-2</p>
<p>ПК-1 умение прогнозировать конечный результат исследования при выполнении профессиональных функций, опираясь на фундаментальные основы химии, накопленный экспериментальный опыт в области органической химии, современные наукоемкие технологии и аппаратный парк</p>	<p>Знать: возможные экспериментальные подходы к решению исследовательской задачи, принципы функционирования аппаратного сопровождения эксперимента и идентификации конечного продукта при исследовании механизмов органических реакций.</p> <p>Уметь: применить накопленные экспериментальные и теоретические знания к прогнозированию результата проведенного исследования превращений органических соединений.</p> <p>Владеть: навыками комплексного планирования эксперимента, наукоемкими технологиями и предвидения конечного результата проводимого исследования превращений органических соединений.</p>

2. Показатели оценивания планируемых результатов обучения

Семестр	Шкала оценивания			
	2 (не зачтено)	3 (зачтено)	4(зачтено)	5(зачтено)
3 семестр	<p>Аспирант не ориентируется в основных методах научно-исследовательской деятельности в области органической химии, не знает или плохо знает механизмы органических реакций и методы их доказательства.</p> <p>Не умеет планировать исследования и генерировать новые идеи по изучению направления органических реакций, выявлению возможных интермедиатов.</p> <p>Не владеет навыками анализа методологических проблем в области органической химии, навыками критического анализа и оценки современных научных достижений в области органической химии, навыками анализа результатов исследования органических реакций и представления их в виде докладов и отчётов.</p>	<p>Аспирант неуверенно ориентируется в основных методах научно-исследовательской деятельности в области органической химии, не достаточно хорошо знает механизмы органических реакций и методы их доказательства.</p> <p>Не умеет планировать исследования и генерировать новые идеи по изучению направления органических реакций, выявлению возможных интермедиатов.</p> <p>С трудом делает выводы о предполагаемых механизмах реакций на основе полученных результатов исследования.</p> <p>Не достаточно владеет навыками анализа методологических проблем в области органической химии, навыками критического анализа и оценки современных научных достижений в области органической химии, навыками анализа результатов исследования органических реакций и представления их в виде докладов и отчётов.</p>	<p>Аспирант знает основные методы научно-исследовательской деятельности в области органической химии, механизмы органических реакций и методы их доказательства.</p> <p>Показывает отдельные элементы планирования исследования, выявлению возможных интермедиатов.</p> <p>Способен делать отдельные выводы о предполагаемых механизмах реакций на основе полученных результатов исследования.</p> <p>Владеет навыками анализа методологических проблем в области органической химии, навыками анализа результатов исследования органических реакций и представления их в виде докладов и отчётов.</p>	<p>Аспирант знает основные методы научно-исследовательской деятельности в области органической химии, механизмы органических реакций и методы их доказательства.</p> <p>Умеет планировать исследования и генерировать новые идеи по изучению направления органических реакций, выявлению возможных интермедиатов. Способен делать выводы о предполагаемых механизмах реакций на основе полученных результатов исследования.</p> <p>Владеет навыками анализа методологических проблем в области органической химии, навыками критического анализа и оценки современных научных достижений в области органической химии, навыками анализа результатов исследования органических реакций и представления их в виде докладов и отчётов.</p>

1. Задания для текущего контроля

Вопросы для углубленного самостоятельного изучения (ко всем разделам дисциплины).

Текущий контроль знаний, умений и владений аспирантов осуществляется регулярно (начиная со второй недели семестра), по контрольным вопросам для углубленного самостоятельного изучения по всей дисциплине. Контроль и оценивание осуществляется в ходе дискуссий по рассмотренным вопросам.

Тема 1. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Теория ароматичности. Электронные и пространственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Водородная связь.

1. Метод валентных связей, концепция резонанса. Метод молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО).
2. Использование метода молекулярных орбиталей для прогнозирования реакционной способности амбидентных ионов.
3. Связь межорбитального угла с характером орбиталей. Изменение гибридизации в ходе реакции.
4. Антиароматические, гомоароматические, мезоионные соединения.
5. Индуктивные и мезомерные эффекты – статические и динамические.
6. Стерические, трансаннулярные и иные пространственные влияния в молекуле. Связь электронных эффектов и реакционной способности с геометрией молекулы.
7. Влияние наличия связей с дефицитом электронов на реакционную способность молекулы.
8. Методы изучения водородной связи. Факторы, влияющие на её геометрию и прочность.
9. ОН-, СН-, NH-, SH-кислотность.
10. Способы оценки низких значений кислотности и основности.
11. Экспериментальные методы построения рядов кислотности и основности.

Тема 2. Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения.

1. Методы детектирования и изучения строения активных частиц.
2. Строение и устойчивость радикалов различных типов.
3. Строение и устойчивость карбокатионов алифатического, ароматического и гетероциклического рядов.
4. Карбанионы. Методы экспериментальной оценки стабильности.
5. Генерирование и реакции с участием карбенов и нитренов. Изучение структуры и электронного строения карбенов и нитренов.

Тема 3 Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Методы установления механизмов органических реакций. Влияние растворителей на механизм реакций. Реакции замещения. Реакции

присоединения по кратным связям и элиминирования. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Валентная таутомерия.

1. Координата реакции и переходное состояние.
2. Использование поверхностей потенциальной энергии для анализа структурных изменений системы в ходе органических реакций.
3. Классификации органических реакций.
4. Установление механизмов. Кинетический изотопный эффект, метод ловушки интермедиатов, обнаружение интермедиатов спектральными методами и др.
5. Расчетные методы установления механизмов реакций. Проблемы современных подходов.
6. Межмолекулярные взаимодействия в растворах. Влияние растворителей на геометрию молекул и их поведение в реакциях.
7. Механизмы нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения в алифатическом ряду. Смешанные механизмы.
8. Механизмы нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения в аренах и гетероциклических соединениях.
9. Экспериментальные критерии механизмов замещения.
10. Влияние среды на активность реагентов в реакциях замещения и на направление процесса.
11. Механизмы присоединения к кратным связям углерод-углерод и углерод-гетероатом.
12. Стереохимия присоединения по кратным связям.
13. Стереохимия, скорость и структуры продуктов гетеролитического элиминирования.
14. Соотношение продуктов замещения и элиминирования. Использование различных факторов для направленного проведения синтеза.
15. Виды таутомерии. Соотношение таутомеров и влияние различных факторов на таутомерное равновесие.
16. Двойственная реакционная способность и амбидентные субстраты и реагенты.
17. Валентная таутомерия. «Неклассические» карбокатионы. Конкретные примеры и пути превращений.
18. Способы оценки и прогноза таутомерного равновесия.

Критерии оценивания ответов аспирантов во время дискуссий.

«Зачтено» ставится если дан полный, развернутый ответ на обсуждаемый вопрос, показано умение выделить существенные и несущественные признаки, причинно-следственные связи. Ответ четко структурирован, логичен, изложен литературным языком с использованием современной терминологии. Могут быть допущены 2-3 неточности или незначительные ошибки, исправленные студентом с помощью преподавателя или же самостоятельно.

«Незачтено» ставится, если ответ представляет собой разрозненные знания с существенными ошибками по вопросу. Присутствуют фрагментарность, нело-

гичность изложения, допущены ошибки в раскрытии понятий, терминология практически не используется. Дополнительные и уточняющие вопросы преподавателя не приводят к коррекции ответа аспиранта.

Доклад

Тема Перегруппировки. Сигматропные перегруппировки.

1. Классификация перегруппировок по типам структуры и реагента. Конкретные примеры, методы изучения.
2. Пинаколиновая перегруппировка.
3. Ретропинаколиновая перегруппировка.
4. Перегруппировка Демьянова.
5. Перегруппировка Вагнера-Меервейна.
6. Перегруппировка Виттига.
7. Перегруппировка Стивенса.
8. Перегруппировка Фаворского.
9. Перегруппировка Гофмана.
10. Перегруппировка Курциуса.
11. Перегруппировка Бекмана.
12. Сигматропные перегруппировки.

Требования к докладу.

Доклад должен быть оформлен письменно и в виде презентации. Включать в себя творческое раскрытие темы, схемы необходимых реакций, механизмы и методы их установления. Время на устное представление доклада 10-20 минут.

Правила оформления.

Доклад включает в себя титульный лист, содержание, введение, раскрытие основного вопроса, выводы и список использованных источников информации. Презентация должны быть выполнена в формате Powerpoint.

Критерии оценки:

«зачтено»	Вопрос раскрыт, приведены механизмы реакций и методы их установления, конкретные примеры реакций.
«не зачтено»	Вопрос не раскрыт или раскрыт частично, не хватает ключевых механизмов реакций, методов их установления, или конкретных примеров реакций.

Перечень дискуссионных тем для решения конкретных ситуаций

Тема 1. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Теория ароматичности. Электронные и про-

странственные взаимодействия в молекулах. Кислотно-основные свойства соединений. Водородная связь.

Тема 2. Активные частицы в органических реакциях, строение и методы изучения.

Тема 3 Классификация органических реакций. Кинетические и термодинамические параметры реакций. Методы установления механизмов органических реакций. Влияние растворителей на механизм реакций. Реакции замещения. Реакции присоединения по кратным связям и элиминирования. Таутомерия и двойственная реакционная способность. Валентная таутомерия.

Критерии оценки:

«зачтено»	Вопрос раскрыт, приведены конкретные примеры механизмов или соединений, методы доказательства их существования.
«не зачтено»	Вопрос не раскрыт или раскрыт частично, не хватает ключевых примеров и механизмов реакций, методов доказательства их осуществления.

2. Задания для промежуточной аттестации

Контрольные вопросы к зачету

1. Образование химических связей путем перекрывания атомных орбиталей. Принцип максимального перекрывания орбиталей.
2. Методы изучения водородной связи. Факторы, влияющие на прочность водородной связи. Конкретные примеры молекул.
3. Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода (замещение и отщепление-присоединение).
4. Гибридизация атомных орбиталей в различных органических соединениях; типы гибридных орбиталей, связь межорбитального угла с характером орбиталей. Изменение гибридизации в ходе реакции.
5. Карбокатионы: алкильные, бензильные, енильные, ареновые, ароматические, с гетероатомами у карбониевого центра, винильные. Механизмы их стабилизации.
6. Механизмы замещения в аренах. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Комплексы Мейзенгеймера.
7. Углерод-углеродные связи в циклопропане. Зависимость параметров связи от типа гибридизации связываемых атомов.
8. Химические связи с дефицитом электронов. Конкретные примеры молекул. Влияние связей с дефицитом электронов на реакционную способность.
9. «Неклассические» карбокатионы.

10. 1,2-Дигидробензол как интермедиат. Электронное строение.
11. Шкала электроотрицательностей Полинга и Малликена. Полярность ковалентных связей.
12. Строение карбанионов и механизмы их стабилизации.
13. Термодинамическая и кинетическая СН-кислотность.
14. Гетеролитическое элиминирование. Конкретные типы реакций и методы их доказательства. Стереохимия, скорость и структуры продуктов.
15. Зависимость электроотрицательности атома углерода от его валентного состояния.
16. Илиды. Электронное строение.
17. Сольволиз. Анхимерное содействие, участие соседних групп.
18. Перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения.
19. Оценка силы и направления мезомерных эффектов М-заместителей.
20. Характер влияния различных типов заместителей на распределение электронной плотности в бензольном ядре.
21. Соотношение кинетических и термодинамических параметров химических реакций. Методы установления механизмов реакций.
22. Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола, их механизмы и кинетика. Ориентация; роль электронных и пространственных эффектов.
23. Индексы реакционной способности органических соединений.
24. Метод изотопной метки, кинетический изотопный эффект, метод ловушки интермедиатов, обнаружение интермедиатов спектральными методами.
25. Элиминирование. Стереохимия, стереоэлектронные требования. Зависимость скорости реакции и структуры получающихся продуктов от механизма.
26. Химические связи с дефицитом электронов. Двухэлектронные трехцентровые связи.
27. Механизмы нуклеофильного замещения, смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры, полярности и природы растворителя.
28. Межмолекулярные взаимодействия в растворах. Физические константы растворителей и их классификация. Влияние растворителей на анионоидный и катионоидный отрывы.
29. Ароматичность, неароматичность и антиароматичность. Антиароматические системы: циклобутадие-н, пентален, икклопропенильный анион, циклопентадиенильный катион.
30. Катион- и анион-радикалы. Пути образования и стабилизация.
31. Типовые механизмы электрофильного замещения в ароматическом кольце. Путь через о- и тс- комплексы, присоединение-отщепление.
32. Гомоароматичность. Мезоионные соединения, дианион квадратной кислоты.
33. Строение радикалов. Пути стабилизации. Методы изучения радикалов (ЭПР).
34. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения. Региоселективность присоединения (правило Марковникова) его объяснение с классических позиций и в теории граничных орбиталей.

35. Валентные изомеры бензола и его производных. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Полициклические ароматические углеводороды. Гетероциклы. Анизотропия магнитной восприимчивости ароматических молекул и ее проявления в спектрах ЯМР.
36. Механизмы замещения у насыщенного атома углерода. Нуклеофильный катализ в электрофильном замещении. Влияние структуры и среды на ход реакций.
37. Влияние растворителей на нуклеофильные и электрофильные атаки.
38. Бренстедовская и Льюисовская кислотность и основность. Концепция жестких и мягких кислот и оснований.
39. Генерирование и реакции с участием карбенов. Изучение структуры и электронного строения карбенов.
40. Классификация перегруппировок по типам структуры и реагента. Конкретные примеры.

Критерии оценки:

«зачет»	Вопрос раскрыт, приведены конкретные примеры механизмов или соединений, методы доказательства их существования.
«незачет»	Вопрос не раскрыт или раскрыт частично, не хватает ключевых примеров и механизмов реакций, методов доказательства их осуществления.