

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«27» февраля 2017 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Реакционная способность органических соединений: орбитальный подход

Уровень высшего образования:
Специалитет

Направление подготовки (специальность):

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) ОПОП:

Органическая химия

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №1 от 27.01.2017)

Москва 2017

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 22 июля 2011 года № 729 (в редакции приказов МГУ от 22 ноября 2011 года № 1066, от 21 декабря 2011 года № 1228, от 30 декабря 2011 года № 1289, от 27 апреля 2012 года № 303, от 30 декабря 2016 года № 1671).

Год (годы) приема на обучение 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018, 2018/2019

1. Наименование дисциплины (модуля) **Реакционная способность органических соединений: орбитальный подход**
2. Уровень высшего образования – **специалитет.**
3. Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.**
4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.
5. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
ОПК-1.С. Способность решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов	Уметь анализировать научную литературу с целью выбора направления и методов, применяемых в исследовании по теме выпускной квалификационной работы, Уметь: самостоятельно составлять план исследования Владеть: навыками поиска, критического анализа, обобщения и систематизации научной информации, постановки целей исследования и выбора оптимальных путей и методов их достижения
СПК-1.С Способность использовать фундаментальные понятия органической химии и основные теоретические подходы к изучению механизмов реакций органических соединений при решении задач профессиональной деятельности	знать: систематические подходы, используемые в орбитальном анализе органических реакций, их возможности и ограничения. уметь: Использовать теоретические знания для решения конкретных задач, возникающих в ходе исследования.
СПК-3.С. Способность самостоятельно оптимизировать условия проведения конкретной реакции исходя из базовых теоретических представлений о механизме реакции и факторах, определяющих реакционную способность	знать: основные принципы, определяющие механизм реакции и ее результат (состав продуктов и их стереохимию, возможность катализа, оптимизацию растворителя и т.п.). уметь: определять стереохимический результат и регионаправленность органических реакций различного типа владеть: Навыками экспресс-оценки относительной реакционной способности соединений в реакциях различного типа, исходя из структурных особенностей молекул

6. Объем дисциплины в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

Объем дисциплины (модуля) составляет 2 зачетных единицы, всего 72 часа, из которых 42 часа составляет контактная работа студента с преподавателем (28 часов занятия лекционного типа, 12 часов занятия семинарского типа, 2 часа – мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 30 часов составляет самостоятельная работа студента.

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Обучающийся должен:

знать: особенности электронного строения различных классов органических соединений, основные типы органических реакций, условия их реализации и механизмы; методы доказательства структуры органических соединений

уметь: обсуждать результаты проведенного исследования и идентифицировать продукты реакции; уметь определять стереоконфигурацию органических молекул

владеть: основными химическими теориями, концепциями, законами, описывающими физико-химические явления; методическими приемами, позволяющими определять пространственное строение органических молекул

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п..	Всего
Раздел 1. Принципы построения π - и σ - молекулярных орбиталей для различных классов органических соединений	15	6	3				9	6		6

Раздел 2. Рассмотрение основных закономерностей различных типов органических реакций с точки зрения теории орбитальных взаимодействий.	18	8	2				10	8		8
Раздел 3. Органические соединения переходных металлов. Электронное и орбитальное строение, свойства	15	6	3				9	6		6
Раздел 4. Металлокомплексный катализ. Орбитальный анализ стадий каталитического процесса и выбор катализатора	12	4	2				6	6		6
Раздел 5. Топология электронных сдвигов; Реакции с «комбинированным» переходным состоянием	10	4	2				6	4		4
Промежуточная аттестация <u>зачет</u>	2					2	2			
Итого	72	28	12			2	42	30		30

9. Образовательные технологии:

- применение компьютерных симуляторов, обработка данных на компьютерах, использование компьютерных программ, управляющих приборами;
- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

1. Т.В.Магдесиева, *Применение орбитального подхода в органической химии*, Методическое пособие для студентов и аспирантов, МГУ, 2008, 100 с.
2. Т.В.Магдесиева, П.К.Сазонов, Сборник задач по курсу лекций «Применение орбитального подхода в органической химии», Методическое пособие для студентов и аспирантов, МГУ, 2008, 75 с.

11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Конспект лекций
2. Т.В.Магдесиева, *Применение орбитального подхода в органической химии*, Методическое пособие для студентов и аспирантов, МГУ, 2008, 100 с.
3. Т.В.Магдесиева, *Орбитальное строение металлокомплексов*, Методическое пособие для студентов и аспирантов, МГУ, 2011, 108 с.
4. Ф.Кэрри, Р. Сандберг, *Углубленный курс органической химии*, т.1, 2, Москва, Химия, 1981, 518 с.
5. A.Rauk, *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, 2001, J. Wiley & Sons, Inc., 256 p.
6. К.Эльшенбройх, *Металлоорганическая химия*, М., Бинوم. Лаборатория знаний, 2011, 746 с.
7. I.Fleming *Molecular Orbitals and Organic Reactions*, 2010, Wiley, 510 p.

Дополнительная литература

1. О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин, *Органическая химия*, т.1-4, М., Бином, 2004.
2. Дж.Кдайден, Н.Гривз, С.Уоррен, П.Уозерс. «Органическая химия, т.1-3, Оксфорд, 2001.
3. В.Г.Цирельсон, *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела*, М., Бином. Лаборатория знаний, 2010, 495 с.

- Материально-техническое обеспечение: специальных требований нет, занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (маркерами)

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели: д.х.н., профессор, Магдесиева Татьяна Владимировна, (8) 495 939 30 65 tvm@org.chem.msu.ru.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - зачета. На зачете проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.5.

Материалы к текущей (контрольные работы, вопросы к коллоквиумам и пр.), промежуточной аттестации (вопросы к экзамену или зачету)

Темы семинарских занятий:

1. Решение задач на построение молекулярных орбиталей π -систем.
2. Решение задач на построение групповых орбиталей. Свойства σ -связей.
3. Решение задач на определение стереохимии в различных типах сигматропных сдвигов; стерео- и региоселективность органических реакций различного типа.
4. σ - и π - связывание в металлокомплексах; стабилизация комплексов путем «обратного связывания»
5. Принципы выбора катализатора в металлокомплексном катализе: решение задач

Примеры вопросов и задач для контрольных работ:

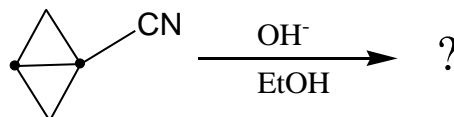
• Контрольные вопросы;

1. Каковы основные принципы построения групповых орбиталей (проиллюстрируйте на любом примере).
2. Постройте молекулярные π -орбитали анилина и нитробензола и обсудите различие свойств этих соединений.
3. Нуклеофильное содействие в электрофильном алифатическом замещении: приведите примеры и дайте объяснения электронных взаимодействий

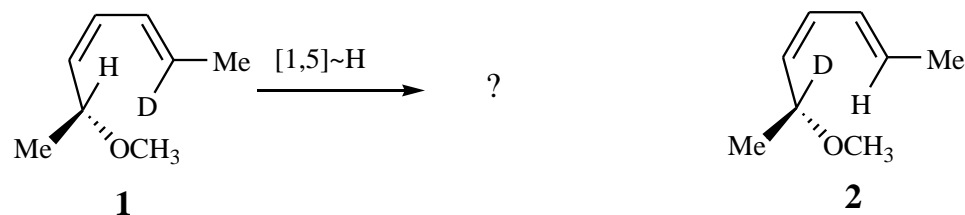
• Расчетные задачи или тесты

- Предложите органическое соединение и биметаллический комплекс, изолобальные комплексу $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3]$. Постройте диаграмму орбитальных взаимодействий между металлоцентром и метильной группой.
- 1. Определите, устойчив ли триметаллический комплекс $[(\text{CO})_4\text{Fe})\text{Pt}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{PR}_3$) и предложите изолобальное ему органическое соединение.

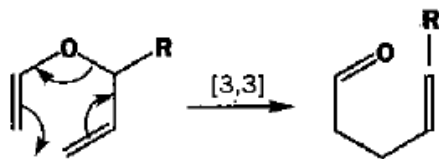
2. 2-Цианобициклобутан (в отличие от пропионитрила) достаточно легко присоединяет нуклеофилы, цианогруппа при этом не затрагивается. Напишите продукт его реакции с гидроксид-ионом и объясните лёгкость взаимодействия 2-цианобициклобутана с нуклеофилами.



3. Напишите продукт (продукты) 1,5-гидридного сдвига в диене **1**, указав стереохимию. Укажите число электронов и топологию перегруппировки. Изменится ли скорость аналогичной перегруппировки в изомерном диене **2**?



4. Какова конфигурация образующегося алкена?



Перечень вопросов к зачету:

1. π -Орбитали линейных и циклических сопряжённых полиенов, их построение на основе метода возмущений, симметрия и узловые свойства. Особенности строения нечётных линейных полиенов.
2. Бензол и его молекулярные орбитали. Построение орбиталей монозамещенных бензолов
3. π -Связи в этилене, ацетилене, карбонильной группе.
4. Канонические молекулярные орбитали тетраэдрической молекулы метана; их построение из групповых орбиталей ансамбля N_4 и атомных орбиталей углерода.

5. Канонические МО плоской квадратной молекулы CH_4 . Сравнение свойств тетраэдрического и плоского метана.
6. Молекулярные орбитали этана, этилена, ацетилена. Их построение из "строительных блоков" CH_3 , CH_2 , CH .
7. Скелетные орбитали циклопропана и их построение из трех строительных блоков CH_2 с помощью метода возмущений. π -Свойства циклопропана, предпочтительная конформация циклопропилалкильных катионов, устойчивость катионов, содержащих циклопропильные заместители.
8. Рассмотрение основных закономерностей различных типов органических реакций с точки зрения теории орбитальных взаимодействий.
9. Механизмы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. Орбитальный контроль и стереохимия реакции. α -Эффект. Аномерный эффект и его объяснение как взаимодействие неподеленных пар гетероатома с разрыхляющими σ^* -орбиталями. Анхимерное содействие.
10. Реакции $\text{S}_{\text{E}}1$, $\text{S}_{\text{E}}2$, $\text{S}_{\text{E}}i$, $\text{S}_{\text{E}}1(\text{N})$ ртуль- и оловоорганических соединений. Орбитальные взаимодействия и стереохимия. Нуклеофильное содействие в электрофильном замещении.
11. Ориентация и реакционная способность производных бензола в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения с точки зрения орбитальной теории. Орбитальный и зарядовый контроль. Орбитальные коэффициенты и ориентация нуклеофильного замещения в $\text{S}_{\text{N}}2(\text{Ar})$
12. Топологический анализ переходных состояний. Современные представления об ароматичности и антиароматичности. Примеры реальных систем, обладающих мебиусовской ароматичностью. Мебиусовские расширенные порфирины
13. Сигматропные сдвиги, Классификация. Примеры [1,2], [3,3] и других сигматропных сдвигов. Миграция водорода и алкильных групп. Стереохимия, Нуклеофильные перегруппировки (Вагнера-Меервейна, пинаколиновая, особенности механизма). Перегруппировки к электронодефицитному азоту как [1,2]-сигматропные сдвиги.
14. Электрофильные перегруппировки (Стивенса, Мейзенгеймера, Виттига) Их стереохимия и радикал-согласованный механизм.
15. Каскадные перициклические процессы как пример атом- и редокс-сберегающего синтеза.
16. Органические соединения переходных металлов. Типы лигандов (ковалентная и ионная модель), понятия: дентатность, гаптность, правило 18 электронов. Примеры.
17. Построение молекулярных орбиталей октаэдрических комплексов.
18. Построение молекулярных орбиталей плоско-квадратных и тетраэдрических комплексов.
19. Молекулярные орбитали фрагментов ML_5 , ML_4 , ML_3 , ML_2 , CrM , Cr_2M , построение комплексов из фрагментов.
20. Обратное связывание и его роль в стабилизации комплексов. Способы детектирования
21. Аналогия изолобальности и ее практическое применение.

22. Металлокомплексный катализ. Рассмотрение различных стадий каталитического процесса на примере реакции гидрирования. Влияние различных факторов на каждую стадию каталитического цикла. Транс-эффект. Близкое взаимодействие.
23. Основные каталитические процессы: рассмотрение механизма изомеризации алкенов, кросс-сочетания, метатезиса алкенов, карбонилирования и карбоксилирования. Принципы, определяющие выбор катализатора.
24. Топология электронных сдвигов; понятие о «комбинированном» переходном состоянии. Диотропный сдвиг, Бисперициклические реакции. Гискотропные перегруппировки.
25. Коарктатные реакции. Определение. Теория коарктатного переходного состояния. Линейные подсистемы и терминаторы. Гомологический принцип коарктатных реакций. Коарктатные реакции в синтезе
26. Коарктатные реакции с участием карбенов. Правила отбора, стереохимия. Сравнительный анализ коарктатных и псевдоперициклических реакций.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
--	-------------------------

<p>знать: систематические подходы, используемые в орбитальном анализе органических реакций, их возможности и ограничения.</p> <p>знать: основные принципы, определяющие механизм реакции и ее результат (состав продуктов и их стереохимию, возможность катализа, оптимизацию растворителя и т.п.).</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете</p>
<p>Уметь анализировать научную литературу с целью выбора направления и методов, применяемых в исследовании по теме выпускной квалификационной работы,</p> <p>Уметь: самостоятельно составлять план исследования</p> <p>уметь: Использовать теоретические знания для решения конкретных задач, возникающих в ходе исследования.</p> <p>уметь: определять стереохимический результат и регионаправленность органических реакций различного типа</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете</p>
<p>Владеть: навыками поиска, критического анализа, обобщения и систематизации научной информации, постановки целей исследования и выбора оптимальных путей и методов их достижения</p> <p>владеть: Навыками экспресс-оценки относительной реакционной способности соединений в реакциях различного типа, исходя из структурных особенностей молекул</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете</p>