

Программа утверждена на заседании
Ученого Совета химического факультета
Протокол № 4 от 29 мая 2014 г.

Рабочая программа дисциплины (модуля)

1. Код и наименование дисциплины (модуля) **Современная органическая химия**
2. Уровень высшего образования – подготовка научно-педагогических кадров в аспирантуре.
3. Направление подготовки – 04.06.01 Химические науки. Направленность программы 02.00.03 – Органическая химия.
4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: относится к вариативной части ООП. Обязательная для освоения на 2-м году обучения (2-й семестр) и 3-м году обучения (1-й семестр).
5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Формируемые компетенции (код компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<i>УК-1</i> способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	<i>В1 (УК-1) Владеть</i> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях
<i>УК-2</i> способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки	<i>З1 (УК-2) Знать</i> методы научно-исследовательской деятельности
<i>ОПК-1</i> способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-	<i>У1 (ОПК-1) Уметь</i> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы ис-

коммуникационных технологий	следования
ПК-3 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности)	31 (ПК-3) Знать современное состояние науки в области органической химии
02.00.03 Органическая химия	

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине (модулю) приведены в Приложении.

6. Объем дисциплины (модуля) 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 5 зачетных единиц, всего 180 часов, из которых 92 часа составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (58 часов занятия лекционного типа, 10 часов занятия семинарского типа (семинары, научно-практические занятия, лабораторные работы и т.п.), 4 часов групповые консультации, 8 часов индивидуальные консультации, 8 часов мероприятия текущего контроля успеваемости, 4 мероприятия промежуточной аттестации), 88 часов составляет самостоятельная работа аспиранта.

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

Общий курс органической химии, Синтетические методы органической химии, Введение в стереоселективный синтез, Стратегия органического синтеза, Методы органической химии в создании лекарств, Химия гетероциклических соединений, Физико-химические методы, знание физико-химических методов исследования структуры органических соединений, в том числе на молекулярном и наноуровне.

8. Образовательные технологии (отметить если применяется электронное обучение и дистанционные технологии).

9. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических или астрономических часов и виды учебных занятий

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 коллоквиумы, практические контрольные занятия и др)*	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п..	Всего
Блок 1. Теоретические основы органической химии.		10	2		2	1	14	4		8
Блок 2. Исследование механизмов органических реакций. Интермедиаты.		14	2		2	1	18	4		10
Блок 3. Молекулярная фотофизика и фотохимия.		6			2	1	8	4		10

Блок 4. Создание связей углерод-углерод.		12	2			2	16	4		8	
Блок 5. Создание связи углерод-гетероатом. Реакции окисления и восстановления.		4	2	2		1	9	2		8	
Блок 6. Растворители в органической химии.		2			2	1	4	2		8	
Блок 7. Химия природных соединений		6				1	7	2		8	
Блок 8. Органические материалы.		4	2	2		1	9	2		8	
Промежуточная аттестация_зачет		X						4	20		
Итого		58	10	4	8	8	92	24		88	

10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы аспирантов.

- Ключевые учебники: Реутов-Курц-Бутин, Смит-Бочков-Кэйпл, Марч, Кери-Сандберг, Clayden-Greeves-Warren-Wothers.,

11. Ресурсное обеспечение:

- Ключевые монографии (Comprehensive.... Classics in....).
- Ключевые обзоры и сборники (Topics in Current Chemistry. Topics in Stereochemistry. Structure and Bonding. Tetrahedron Reports on Organic Chemistry. Chemical Reviews. Chemical Society Reviews. Accounts of Chemical Research. Pure and Applied Chemistry. Успехи химии. Annual Reports on.... Progress in... Advances in....).
- Базы данных. Chemical Abstracts (SciFinder, практические занятия). CCDC (Кэмбриджский банк структурных данных). Web of Science.
- Основные издательства (МАИК, ACS, RSC, Wiley, Elsevier, Springer), журналы. Работа с ними в сети Интернет.
- Органические реакции. Тайльхаймер. Ларок. Физер. СОП (OS). Работа с ними в сети Интернет.
- Доступные полезные интернет-ресурсы по преподаванию органической химии. «David Evans. Chemistry 206». «Phil Baran. Seminars». «Rizzo». «Boger»
- Кабинет дистанционного обучения химического факультета (№210). Помещение оснащено 22 персональными компьютерами для учащихся, управляющим компьютером для преподавателя, кодоскопом, проектором для показа слайдов, телевизионным экраном и интерактивной доской

12. Язык преподавания.

Русский

13. Преподаватель (преподаватели).

Профессор, доктор химических наук Вацадзе Сергей Зурабович, szv@org.chem.msu.ru

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

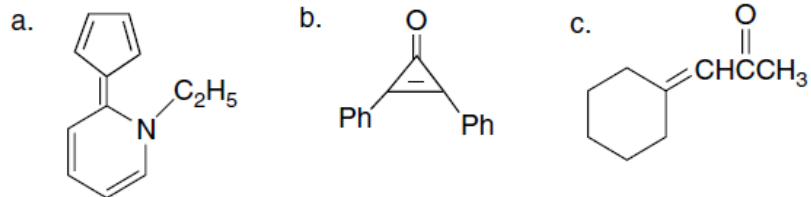
1. Планируемые результаты обучения для формирования компетенций п.5 и соответствующие им критерии оценивания приведены в Приложении 1.
2. Материалы к текущей (контрольные работы, вопросы к коллоквиумам и пр.), промежуточной аттестации (вопросы к зачету)

Контрольная № 1-2.

Тема: орбитали, строение органических соединений,

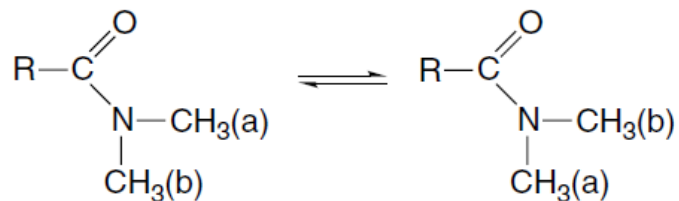
Электронное строение органических соединений

1.1. Какие физические свойства (спектры поглощения, длины связей, дипольные моменты и пр.) следует применить для получения доказательств наличия резонансных взаимодействий (=сопряжения) в этих молекулах. Какие отклонения от «стандартных» значений Вы ожидаете?



1.2. Выполните следующие задания на свойства амидов.

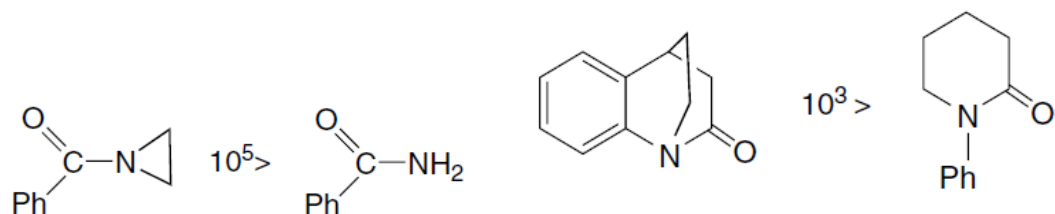
a. Карбоксамиды обладают барьером вращения вокруг C-N связи порядка 20 ккал/моль.



Предложите объяснение на основе теории резонанса и теории МО.

b. Полученное в газовой фазе значение барьера вращения в N,N-диметилформамиде равно 19.4 ккал/моль, что на 0.5 ккал/моль меньше, чем в растворе. Как эти данные можно связать с полученным Вами объяснением в п. а.?

c. Предложите объяснение разнице в относительных скоростях щелочного гидролиза этих формамидов.

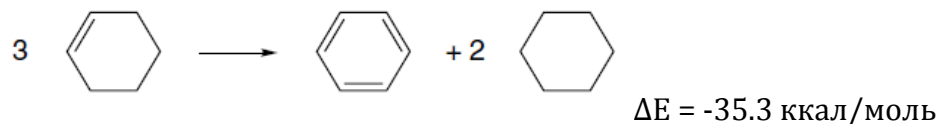


1.3. Ознакомьтесь с данными по теплотам гидрирования ненасыщенных восьмичленных циклических углеводородов.

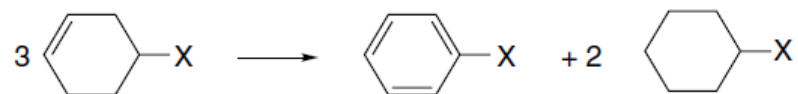
Соединение	ΔH_{H_2} , ккал/моль
Z,Z,Z,Z-1,3,5,7-Циклооктатетраен	97.06
Z,Z,Z-1,3,5-Циклооктатриен	76.39
Z,Z,Z-1,3,6-Циклооктатриен	79.91
Z,Z-1,3-Циклооктадиен	48.96
Z,Z-1,4-Циклооктадиен	52.09
Z,Z-1,5-Циклооктадиен	53.68
Z-Циклооктен	22.98
E-Циклооктен	32.24

- Обсудите разницу в значениях, используя значение теплоты гидрирования *цис*-двойной связи, равное 27.4 ккал/моль.
- Полагая энергию напряжения циклооктана равной 9.3 ккал/моль, рассчитайте энергии напряжения каждого из приведенных соединений
- Какую роль играет сопряжение двойных связей в определении конкретных теплот гидрирования?
- На основании полученных данных можно ли сказать, приводит ли сопряжение к стабилизации или дестабилизации циклооктатетраена?

1.4. Для вычисления энергии резонансной стабилизации бензола по отношению к циклогексену удобной изодесмической реакцией является следующая:



Аналогичный подход может быть применен к замещенным бензолам:



X	ΔE , ккал/моль
H	-35.3
CH ₃	-35.8
CH ₃ CH ₂	-36.1
CH ₂ =CH	-38.1
HC≡C	-37.3
H ₂ N	-39.5

Как полученные данные, характеризующие электронные эффекты заместителей, соотносятся с качественным ожиданием на основе концепции резонанса? Как данные по стабилизации в случае заместителя коррелируют с вычисленными данными по двойными связям (стр. 52)?

Stabilization (kcal/mol)

Substituent	HF/4-31G	HF/6-31G**
CH ₃	3.2	3.05
NH ₂	11.2	7.20
OH	6.6	6.43
OCH ₃	6.1	
F		0.99
Cl		-0.54
CH=O	4.5	
CN	2.4	
CF ₃	-2.5	

1.5. Объяснение влияние заместителей (и оценку соответствующих электронных эффектов) на кислотность замещенных карбоновых кислот обычно связывают с: (а) способностью заместителя стабилизировать отрицательный заряд аниона кислоты; (б) эффектами сольватации этого аниона. Однако необходимо принимать во внимание также и влияние на недиссоциированную кис-

лоту. Ниже приведены значения энергии кислот и их анионов в газовой фазе и результирующие значения ΔG для ионизации в газовой фазе.

X	Acid, E_{gas}	Anion, E_{gas}	ΔG (kcal/mol)
H	-189.551612	-189.005818	342.49
CH ₃	-228.792813	-228.241528	345.94
ClCH ₂	-687.945725	-687.414262	333.50
NCCH ₂	-320.909115	-320.386960	327.66
(CH ₃) ₃ C	-346.481196	-345.936639	341.71

Используя эти данные и данные следующей таблицы, попробуйте проанализировать влияние сольватации и собственно стабилизации аниона на наблюдаемую кислотность.

Calculated Solvation Energies CPCM/HF/6-31+G(d) (kcal/mol)

X-CO ₂ H	HA	Exp	A ⁻	Experimental
H	-8.23		-77.10	
CH ₃	-7.86	-6.69	-77.58	-77
ClCH ₂	-10.61		-70.57	
NCCH ₂	-14.52		-69.99	
(CH ₃) ₃ C	-6.70		-72.42	

Table 1.12. Calculated pK_a Relative to Acetic Acid^a

X-CO ₂ H	CBS-4	CBS-QB3	G-2	G2(MP2)	G3	Experimental
H	2.46	3.10	3.83	3.88	4.02	3.75
CH ₃ ^b	[4.75]	[4.75]	[4.75]	[4.75]	[4.75]	4.75
ClCH ₂	3.30	2.92	3.37	3.37	3.18	2.85
NCCH ₂	1.38	1.90	2.31	2.32	1.90	2.45
(CH ₃) ₃ C	5.08	4.75	6.28	6.24	6.20	5.03

a. CPCM/HF/6-31+G(d) continuum solvent model

b. Reference standard.

1.6. Производные циклических аминов типа пиперидина обнаруживают существенное различие в свойствах аксиальных и экваториальных С-Н-связей при атомах С(2) и С(6). Аксиальные С-Н-связи *слабее* экваториальных, что следует из сдвигов полос валентного колебания в ИК-спектрах. Сигналы аксиальных протонов проявляются в ПМР-спектрах в более сильном поле. Аксиально расположенные метильные группы при атомах С(2) и С(6) *понижают* потенциал ионизации (ПИ) неподеленной пары электронов атома азота по сравнению с экваториальными. Обсудите указанные эффекты с позиций теории МО.

1.7. Постройте качественную картину диаграмм МО для следующих систем и обсудите как изменяются π-МО введенным заместителем:

- винилфторид – ср. с этиленом;
- пропеналь – ср. с этиленом;
- акрилонитрил – ср. с этиленом;
- пропен – ср. с этиленом;
- бензильный катион – ср. с бензолом;
- фторбензол – ср. с бензолом.

1.8. В простом методе МО Хюккеля предполагается, что орбитали, расположенные не на соседних атомах, не взаимодействуют. Концепция *гомосопряжения* предполагает, что такие орбитали могут взаимодействовать, особенно в жесткой структуре, где они направлены друг на друга. Обсудите норборнадиен (бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен):

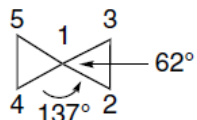


- постройте диаграммы МО двойных связей по методу Хюккеля с соотв. энергиями;
- постройте качественную диаграмму МО, которые возникают в случае существенного перекрытия орбиталей при C(2)-C(6) и C(3)/C(5);
- потенциалы ионизации некоторых 2-замещенных норборнадиенов приведены ниже (в эВ). Оба значения относятся к π-системам. Используя теорию возмущения молекулярных орбиталей (ВМО), проанализируйте эффекты заместителей на ПИ. С помощью качественной картины МО покажите, как заместитель взаимодействует с двойной связью и как это отражается в итоге на значении ПИ.

X	ПИ ₁	ПИ ₂
H	8.69	9.55
MeO	8.05	9.27
CN	9.26	10.12

1.9. Spiropentane обладает необычным напряжением и гибридизацией. Обсудите следующие его особенности:

- энергия напряжения Spiropentane (62.5 ккал/моль) более, чем в два раза превышает соответствующее значения циклопропана (27.5 ккал/моль). Предложите объяснение;
- структура Spiropentane была определена методом РСА. Эндоциклические углы при Spiro-атоме углерода равны 62°, валентные углы между C-C-связями соседних колец равны 137°. Как можно объяснить значение энергии напряжения с помощью анализа состояния гибридизации атомов углерода – используйте приведенные значения углов?



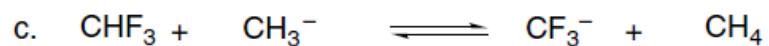
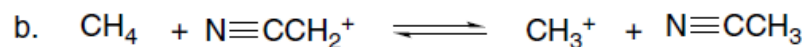
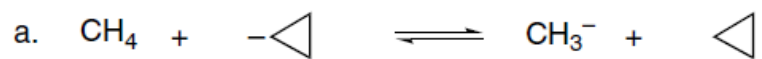
- Доля s-характера связи C-C может быть оценена из КССВ ¹³C-¹³C при помощи уравнения:

$$J_{C_i-C_j} = K(s_i)(s_j)$$

где K – константа, равная 550 Гц, s – фракционный s-характер каждого из двух атомов.

В спиропентане КССВ между C(1) и C(3) равна 20.2 Гц. КССВ между C(2) и C(3) равна 7.5 Гц. Рассчитайте *s*-характеры связей C(1)-C(3) и C(2)-C(3).

1.10. Объясните, будут ли указанные газофазные реакции термодинамически выгодными:

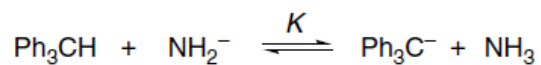


1.11. Для каждой пары реакции сделайте предположения, какая идет с большей скоростью или на большую глубину превращения:

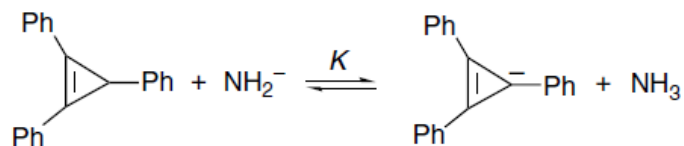
a.



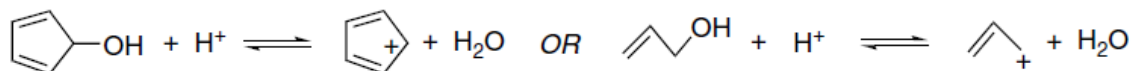
b.



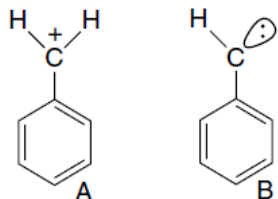
OR



c.



1.12. Расчеты показывают, что для бензильного катиона (А) степень двоевязности экзоциклической связи существенно больше, чем для синглетного фенилкарбена (В). Объясните эту разницу в терминах теории ВС и теории МО.



Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Оценивание результатов обучения (текущий контроль успеваемости) ведётся по пятибалльной шкале или системе «зачёт-незачёт». Успешным прохождением контрольного мероприятия считается получение отметки «зачёт» или балла, не меньшего 3. Промежуточная аттестация в форме зачёта считается пройденной при успешном прохождении 75% мероприятий текущего контроля успеваемости. В ином случае обучающийся должен успешно продемонстрировать степень овладения знаниями, умениями и навыками в ходе ответа на вопросы зачёта и решения контрольных задач.

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине (модулю) _Современная органическая химия на основе карт компетенций выпускников

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	КРИТЕРИИ и ПОКАЗАТЕЛИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) <i>(критерии и показатели берутся из соответствующих карт компетенций, при этом используются либо традиционной системой оценивания, либо БРС)</i>					ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА (*)
	1	2	3	4	5	
<i>В1 (УК-1) Владеть</i> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но не систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	Успешное и систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	ПКЗ на предмет установления последовательности действий при решении поставленной задачи с учетом знаний и навыков, полученных в курсе
<i>З1 (УК-2) Знать</i> методы научной исследовательской деятельности	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о методах научной исследовательской деятельности	Неполные представления о методах научной исследовательской деятельности	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы представления о методах научной исследовательской деятельности	Сформированные систематические представления о методах научной исследовательской деятельности	Индивидуальное собеседование-устный опрос

<p><i>У1 (ОПК-1) Уметь:</i> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования.</p>	<p>Отсутствие умений</p>	<p>Частично освоенное умение в выборе и применении экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования полимерных систем</p>	<p>В целом успешное, но не систематическое умение в выборе и применении экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования полимерных систем</p>	<p>В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение в выборе и применении экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования полимерных систем</p>	<p>Успешное и систематическое умение в выборе и применении экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования полимерных систем</p>	<p>ПКЗ</p>
<p><i>З1(ПК-3) Знать</i> современное состояние науки в области органической химии</p>	<p>Отсутствие знаний</p>	<p>Фрагментарные представления о современном состоянии науки в области органической химии</p>	<p>Неполные представления о современном состоянии науки в области органической химии</p>	<p>Сформированные, но содержащие отдельные пробелы, представления о современном состоянии науки в области органической химии</p>	<p>Сформированные систематические представления о современном состоянии науки в области органической химии</p>	<p>Индивидуальное собеседование – устный опрос</p>