

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/С.Н. Калмыков/

«20» мая 2019 г.
«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 №3 от 13.05.2019)

Москва 2019

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 29 декабря 2018 года № 1770 (с изменениями по приказу № 1109 от 11.09.2019).

Год (годы) приема на обучение 2019/2020

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП (в форме компетенция – индикатор - ЗУВ) указано в Общей характеристике ОПОП.

Компетенция	Индикатор достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p>ОПК-1.С. Способен решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов</p>	<p>ОПК-1.С.4. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности</p>	<p>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</p>
<p>СПК-1.С. Способен использовать знания фундаментальных понятий органической химии</p>	<p>СПК-1.С.1 интерпретирует результаты изучения механизмов реакций с использованием орбитального анализа органических реакций</p>	<p>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.</p>
<p>СПК-2.С. Способен определять стратегию проведения реакции и ее результат (состав продуктов и их стереохимию, возможность катализа, оптимизацию растворителя и т.п.) на основе теоретических знаний в области органической химии</p>	<p>СПК-2.С.1. оптимизирует условия проведения конкретной реакции исходя из базовых теоретических представлений о механизме реакции и факторах, определяющих реакционную способность органических соединений</p>	<p>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 региональность органических реакций различного типа владеть: Навыками экспресс-оценки относительной</p>

		реакционной способности соединений в реакциях различного типа, исходя из структурных особенностей молекул
--	--	---

3. 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.

4. 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

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине	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, промежуточно й 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	10	4	2				6	4		4

сдвигов; Реакции с «комбинированным» переходным состоянием										
Промежуточная аттестация <u>зачет</u>	2					2	2			
Итого	72	28	12			2	42	30		30

6. 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.

7. 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.

8. 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., Бином. 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)

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели: Магдесиева Татьяна Владимировна, д.х.н., профессор

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.2.

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

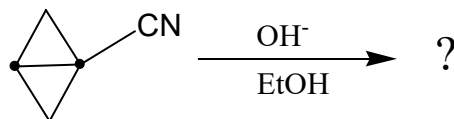
Примеры вопросов и задач для контрольных работ:

• **Контрольные вопросы;**

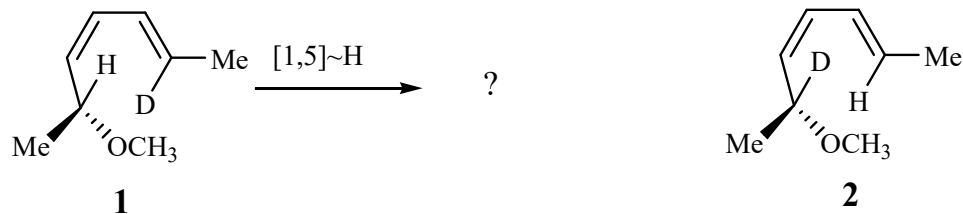
1. Каковы основные принципы построения групповых орбиталей (проиллюстрируйте на любом примере).
2. Постройте молекулярные π -орбитали анилина и нитробензола и обсудите различие свойств этих соединений.
3. Нуклеофильное соедйствие в электрофильном алифатическом замещении: приведите примеры и дайте объяснения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

• **Расчетные задачи или тесты**

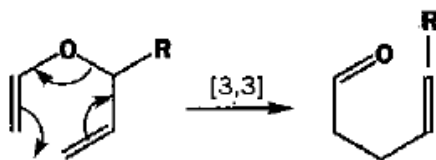
- Предложите органическое соединение и биметаллический комплекс, изолобальные комплексу $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3]$. Постройте диаграмму орбитальных взаимодействий между металлоцентром и метильной группой.
1. Определите, устойчив ли триметаллический комплекс $[(\text{CO})_4\text{Fe}]\text{Pt}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PR}_3$) 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 H_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 S_N1 и S_N2 . 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 S_E1 , S_E2 , S_{Ei} , $S_{E1}(N)$ 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 $S_N2(Ar)$
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 изолюбальности 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 Результат	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 непринципиального 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>	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
<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>	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
<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>	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете

