

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра общей и физической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 17 » мая 2021 г.

**Рабочая программа дисциплины
«Физическая органическая химия»**

Направление подготовки
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль)
«Физическая химия»

Прием 2021 г.

Форма обучения очная

Программа рассмотрена
на заседании кафедры общей и физической химии
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Зав. кафедрой  Е.М. Плисс

Ярославль

1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Физическая органическая химия» являются формирование у аспирантов представлений о применимости теорий, концепций и методов физической химии для описания структуры органических соединений и анализа их реакционной способности.

2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Дисциплина «Физическая органическая химия» относится к разделу «Вариативная часть» и является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.1.1).

Дисциплина представляет собой изучение основных подходов к применению законов физической химии для анализа структуры и реакционной способности органических соединений. Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата–магистратуры:

- знание основ физической химии, органической химии, квантовой химии;
- владение современными физико-химическими методами исследования.

Дисциплина является предшествующей для выполнения диссертационной работы.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Профессиональные компетенции:

- способностью творчески использовать в научной и производственно технологической деятельности фундаментальные знания по физической химии, применять методические навыки исследования механизмов химических реакций с использованием современной аппаратуры и вычислительных средств (ПК-1).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвинутый уровень	Высокий уровень
ПК-1	Знать: – теоретические основы физической органической химии – методы и подходы физической химии к исследованию реакций и реакционной способности органических соединений Уметь: – устанавливать закономерности связи между строением органических соединений и их реакционной способностью на основании данных эксперимента Владеть: – навыками анализа реакционной способности органических соединений – навыками применения	1. Имеет общее представление задачах, методах и подходах физической органической химии 2. Имеет общее представление о некоторых методах и подходах физической химии к исследованию реакций и реакционной способности органических соединений 3. Способен устанавливать закономерности связи между строением органических соединений и их реакционной способностью на качественном уровне 4. Владеет базовыми навыками анализа реакционной способности	–	–

	квантово-химических расчетов для анализа реакционной способности органических соединений	органических соединений на основании анализа особенностей их строения 5. Владеет базовыми навыками применения квантово-химических расчетов для анализа реакционной способности органических соединений, может определить направление реакции с точки зрения зарядового и орбитального контроля для несложных молекул		
--	--	---	--	--

4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зач. ед., 108 акад.ч.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Кинетика органических реакций	2	1				20	Собеседование
2.	Количественные соотношения «строение – реакционная способность»	2	2			1	30	Собеседование
3.	Теории кислот и оснований	2	1				20	Собеседование
4.	Квантово-химические концепции реакционной способности органических соединений	2	2			1	30	Собеседование, контрольная работа.
	Всего		6			2	100	Зачет

Содержание разделов дисциплины

1. Кинетика органических реакций

- 1.1. Введение. Предмет физической органической химии.
- 1.2. Методы исследования кинетики органических реакций.
- 1.3. Термодинамический и кинетический контроль реакций.
- 1.4. Интермедиаты органических реакций.

2. Количественные соотношения «строение – реакционная способность».

- 2.1. Принцип линейности свободных энергий.
- 2.2. Уравнение Гаммета. Нормальные константы заместителей. Константы σ^+ и σ^- .
- 2.3. Индуктивный и резонансный эффекты. Суммарное влияние нескольких заместителей. Орто-эффект.
- 2.4. Уравнение Тафта.

2.5. Изокинетическая зависимость. Изоэнтальпийные и изоэнтропийные реакционные серии.

3. Теории кислот и оснований.

3.1. Кислоты по Бренстеду и Льюису. Теория жестких и мягких кислот и оснований.

3.2. Функция кислотности H_0 . Функция избыточной кислотности X .

3.3. Константы кислотности различных классов органических соединений.

3.4. Общий кислотный и общий основной катализ. Каталитическое уравнение Бренстеда.

3.5. Механизмы кислотного и основного катализа органических реакций.

4. Квантово-химические концепции реакционной способности органических соединений.

4.1. Метод МО ЛКАО. Метод Хюккеля. Правило ароматичности.

4.2. Статический и динамический методы оценки реакционной способности. Индексы реакционной способности.

4.3. Зарядовый и орбитальный контроль. Концепции реакционной способности в рамках теории функционала плотности.

4.4. Правило сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях (правило Вудворда-Хоффмана). Корреляционные диаграммы синхронных реакций.

5. Образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Академическая лекция (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. Требования к академической лекции: современный научный уровень и насыщенная информативность, убедительная аргументация, доступная и понятная речь, четкая структура и логика, наличие ярких примеров, научных доказательств, обоснований, фактов.

6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).

В процессе осуществления образовательного процесса используются:

- операционные системы семейства Microsoft Windows;
- программы Microsoft Office;
- программа Adobe Acrobat Reader;
- браузеры Mozilla Firefox, Google Chrome.

7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых для освоения дисциплины

а) основная литература

1. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. (Классический университетский учебник) Ч. 1. – 3-е изд., 2009. – 567 с.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=642957&cat_cd=YARSU

2. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. (Классический университетский учебник) Ч. 2. – 3-е изд., 2009. – 623 с.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643328&cat_cd=YARSU

3. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин;

М-во образования РФ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. (Классический университетский учебник) Ч. 3. – 3-е изд., 2009. – 544 с.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643357&cat_cd=YARSU

4. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. (Классический университетский учебник) Ч. 4. – 3-е изд., 2009. – 726 с.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=643384&cat_cd=YARSU

б) дополнительная литература

1. Еремин В. В. Основы общей и физической химии: учеб. пособие для вузов. / В. В. Еремин, А. Я. Борщевский; УМО по классическому унив. образованию – Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 847 с.: ил.

http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_card.php?rec_id=1535304&cat_cd=YARSU

в) ресурсы сети «Интернет»

1. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных, в том числе международным реферативным базам данных научных изданий, и информационным справочным системам: реферативные базы данных Web of Science, Scopus; научная электронная библиотека eLIBRARY.RU; электронно-библиотечные системы Юрайт, Проспект, издательства «ЛАНЬ»; базы данных Polpred.com, «Диссертации РГБ (авторефераты)», ProQuest Dissertations and Theses Global; электронные коллекции Springer; издательство Elsevier на платформе ScienceDirect; журналы Science (The American Association for the Advancement of Science (AAAS), Nature Publishing Group, Американского химического общества Core Package Web Edition (American Chemical Society – ACS) и др.) http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net_res.php

8. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав специальные помещения:

- учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа;
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования.

Специальные помещения укомплектованы средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории (ноутбук и/или персональный компьютер, мультимедиа-проектор, настенный проекционный экран).

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду организации.

Число посадочных мест в лекционной аудитории больше либо равно списочному составу потока обучающихся.

Автор:

Профессор, зав. кафедрой
общей и физической химии, д.х.н.



Плисс Е.М.

**Приложение № 1 к рабочей программе дисциплины
«Физическая органическая химия»**

**Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации
аспирантов по дисциплине**

**1. Типовые контрольные задания или иные материалы,
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,
характеризующих этапы формирования компетенций**

1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

Список вопросов к зачету

1. Предмет физической органической химии.
2. Методы исследования кинетики органических реакций.
3. Метод квазистационарных концентраций для молекулярных и ионных реакций органических соединений.
4. Термодинамический и кинетический контроль реакций.
5. Интермедиаты органических реакций.
6. Принцип линейности свободных энергий.
7. Уравнение Гаммета. Нормальные константы заместителей.
8. Пространственные эффекты в органических реакциях. Орто-эффект.
9. Константы σ^+ и σ^- .
10. Индуктивный и резонансный эффекты.
11. Суммарное влияние нескольких заместителей.
12. Уравнение Тафта.
13. Изокинетическая зависимость. Изоэнтальпийные и изоэнтропийные реакционные серии.
14. Кислоты по Бренстеду и Льюису.
15. Теория жестких и мягких кислот и оснований.
16. Функция кислотности H_0 .
17. Функция избыточной кислотности X .
18. Константы кислотности различных классов органических соединений.
19. Общий кислотный и общий основной катализ.
20. Каталитическое уравнение Бренстеда.
21. Механизмы кислотного и основного катализа органических реакций.
22. Метод МО ЛКАО.
23. Метод Хюккеля. Правило ароматичности.
24. Статический и динамический методы оценки реакционной способности.
25. Индексы реакционной способности.
26. Зарядовый и орбитальный контроль.
27. Концепции реакционной способности в рамках теории функционала плотности.
28. Правило сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях (правило Вудворда-Хоффмана). Корреляционные диаграммы синхронных реакций.

Правила выставления оценки на зачете

Устный ответ на зачете оценивается по двухбалльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;
- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов по вопросу билета;
- логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ иллюстрируется примерами, в том числе из собственной практики;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию.

Отметка «не зачтено» ставится, если:

- обнаружено незнание или непонимание аспирантом сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов билета не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию экзамена аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов.

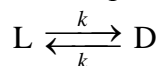
1.2 Контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущей аттестации

Текущий контроль осуществляется путем собеседования (проверка усвоения материала, контроль выполнения заданий для самостоятельной работы) и проведения контрольной работы.

Задания для самостоятельной работы

Задания по теме № 1 «Кинетика органических реакций»

1. Один из методов оценки возраста биологических объектов основан на измерении содержания в них оптических изомеров аминокислот. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров постоянно ($[D]_0/[L]_0 = a$). В мертвых организмах происходит рацемизация:



Чему равен возраст биологического объекта, в котором $[D] / [L] = b$? Решите задачу в общем виде и для образца, содержащего аспарагиновую кислоту ($k = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ лет}^{-1}$, $a = 0,07$, $b = 0,27$)

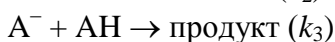
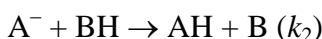
2. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению: $C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$. При температуре 323 К и начальной концентрации 10 г/л были получены следующие результаты:

t , мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
$V(N_2)$, см ³	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	46.5	48.3	50.4	58.3

Определите порядок реакции и константу скорости.

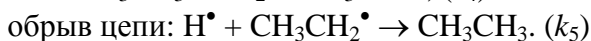
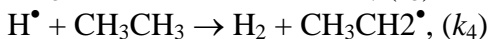
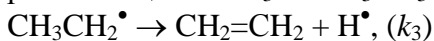
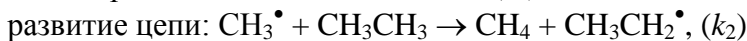
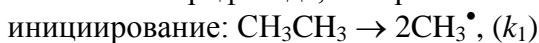
3. Конденсация ацетона $(CH_3)_2CO$ в водном растворе катализируется основаниями, которые обратимо реагируют с ним с образованием карбаниона $C_3H_5O^-$. Карбанион реагирует с молекулой ацетона и дает продукт реакции. Упрощенный механизм выглядит так:





Используя метод стационарных концентраций, найдите концентрацию карбаниона и выведите уравнение для скорости образования продукта.

4. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса-Герцфельда, который включает следующие стадии:



Найдите уравнение для скорости образования этилена, если константа k_1 мала. Как можно изменить условия, чтобы изменился порядок?

5. Предложите схему эксперимента для исследования относительной реакционной способности первичной, вторичной и третичной СН-связей в реакции радикального галогенирования.

6. Нитрование эквимольной смеси бензола и *трет*-бутилбензола дает следующий выход продуктов (в граммах):

Нитробензол 0,740

o-Нитро-трет-бутилбензол 1,970

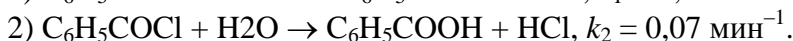
m-Нитро-трет-бутилбензол 1,430

n-Нитро-трет-бутилбензол 13,45

Вычислите факторы парциальной скорости для орто-, мета- и пара-положений в трет-бутилбензоле. Сохранятся ли полученные значения при других реакциях, таких, как бромирование трет-бутилбензола?

Задания по теме № 2 «Количественные соотношения «строение – реакционная способность»».

1. Алкоголиз бензоилхлорида (БХ) в водно-спиртовом растворе сопровождается побочной реакцией гидролиза. Обе реакции имеют псевдопервый порядок:



Для реакций известны постоянные Гаммета $\rho_1 = 1,25$ и $\rho_2 = -4,4$. С каким из приведённых в таблице заместителей полная скорость сольволиза замещенного БХ будет минимальной?

Заместитель	<i>n</i> -NH ₂	<i>n</i> -OCH ₃	<i>n</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	<i>n</i> -F	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -I	<i>m</i> -I	<i>m</i> -CN
σ	-0,66	-0,27	-0,17	-0,07	0,06	0,23	0,28	0,352	0,68

2. Времена полупревращения при сольволизе бензоилхлорида и *пара*-нитробензоилхлорида составляют $\tau_H = 70$ мин и $\tau_{NO_2} = 2,2$ мин соответственно. Найдите времена полупревращения в том же растворе для *пара*-метилбензоилхлорида и *пара*-бромбензоилхлорида.

Соединение	C ₆ H ₅ COCl	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ COCl	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ COCl	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COCl
σ	0,0	0,8	0,3	-0,2

3. Приведены относительные скорости щелочного гидролиза бензамидов в воде при 100 °С:

Заместитель	Относит. скорость	Заместитель	Относит. скорость
<i>m</i> -I	2,60	<i>m</i> -CH ₃	0,83
<i>n</i> -I	1,69	<i>n</i> -CH ₃	0,65
<i>m</i> -Br	2,97	<i>n</i> -OCH ₃	0,49
<i>n</i> -Br	1,91	<i>m</i> -NH ₂	0,93
<i>m</i> -NO ₂	5,60	<i>n</i> -NH ₂	0,20
H	1,00	<i>m</i> -OH	0,19

Покажите применимость уравнения Гаммета к этой реакции, рассчитайте ρ и прокомментируйте отклонения от корреляции.

4. Рассчитайте по уравнению Гаммета константы скорости щелочного гидролиза этилбензоатов (этанол, 25 °С, $\rho = 2,54$): *n*-OCH₃, *m*-OCH₃, *m*-NO₂, *n*-NO₂, *m*-Br, если для этилбензоата $k = 6,24 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

5. Ниже приведено влияние заместителей на величины логарифмов относительных скоростей кислотного расщепления фенилтриметилсиланов в водном метаноле хлорной кислотой при 51 °С:

Заместитель	lg $k_{отн}$	Заместитель	lg $k_{отн}$
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	7,50	H	0,00
<i>n</i> -OCH ₃	3,18	<i>n</i> -Cl	-0,87
<i>n</i> -CH ₃	1,32	<i>n</i> -Br	-1,00
<i>m</i> -CH ₃	0,36		

Покажите, что эти величины коррелируют с σ^+ -константами, и объясните механизм реакции.

6. Для гидролиза 4-замещенных 2,6-диметилбензоилхлоридов во влажном ацетонитриле из зависимости $\lg k = f(\sigma)$ получено $\rho = 1,20$. Для этой же реакции в присутствии хлорной кислоты наблюдалась зависимость $\lg k$ от σ^+ с $\rho = -3,90$. Какие выводы о механизме реакции могут быть сделаны на основании этих результатов?

7. Константы скоростей основного гидролиза этилацетата, этилпропионата и этилтриметилацетата в 70%-ном водном ацетоне при 25 °С составляют соответственно $4,65 \cdot 10^{-2}$, $2,20 \cdot 10^{-2}$ и $2,23 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). В 85%-ном этаноле при 25 °С они равны соответственно $6,95 \cdot 10^{-3}$, $4,85 \cdot 10^{-3}$ и $3,78 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с). Рассчитайте значения σ^* для групп CH₃CH₂ и (CH₃)₃C.

8. Из следующих данных рассчитайте значения E_S и проследите степень их независимости от природы реакции (этерификация или гидролиз) и используемого растворителя:

Этерификация этиловым спиртом (HCl, 14,5 °С)

Кислота	k , л/(моль·с)
CH ₃ COOH	3,661
CH ₃ CH ₂ COOH	3,049
(CH ₃) ₃ CCOOH	0,091
ClCH ₂ COOH	2,432
BrCH ₂ COOH	1,994
ICH ₂ COOH	1,713

Гидролиз (70%-ный водн. ацетон, H⁺, 25 °С)

Эфир	$k \cdot 10^5$, л/(моль·с)
CH ₃ COOC ₂ H ₅	4,47
CH ₃ CH ₂ COOC ₂ H ₅	3,70
(CH ₃) ₃ CCOOC ₂ H ₅	0,128

Задания по теме № 3 «Теории кислот и оснований».

1. Вычислите константы кислотной диссоциации для *p*-нитрофенилборной и *p*-оксифенилборной кислот в воде при 25 °С [для фенилборной кислоты C₆H₅B(OH)₂ в тех же условиях $K = 2 \cdot 10^{-10}$, $\rho = 2,15$].

2. Вычислите значения ρ для кислотной диссоциации фенолов в воде при 25 °С, если известны константы диссоциации: фенол ($1,4 \cdot 10^{-10}$), *n*-метоксифенол ($3,5 \cdot 10^{-10}$), *n*-нитрофенол ($6,4 \cdot 10^{-10}$). Объясните, почему величины ρ должны отличаться от соответствующих величин для диссоциации бензойных кислот.

3. Значение pK_a бензойной кислоты 4,12 (в воде при 20 °С). Вычислите константу ионизации K для *n*-нитробензойной и *m*-бромбензойной кислот.

4. Величина pK_a бензойной кислоты равно 4,12. Определите pK_b сопряженного основания бензойной кислоты.
5. Определите значение pH молярного раствора солянокислого *p*-толуидина, если pK_a солянокислого анилина 4,58 (вода, 25 °C, $\rho = 2,77$).
6. Вычислите константы кислотной диссоциации для *p*-нитрофенилборной и *p*-оксифенилборной кислот в воде при 25 °C, если для фенилборной кислоты $C_6H_5B(OH)_2$ в тех же условиях $K = 2 \cdot 10^{-10}$, $\rho = 2,15$.
7. Объясните, почему значения p для ионизации бензойных кислот больше, чем для ионизации фенилуксусных. Какого значения p можно ожидать для 3-фенилпропионовой кислоты?
8. Вычислите значения pK_a *m*- и *p*-нитроанилинов, *m*- и *p*-метоксианилинов, *m*- и *p*-хлоранилинов и расположите их в порядке увеличения основности (pK_a анилина 4,58, $\rho = 2,77$).
9. Вычислите значения K *p*-хлорфенола в воде при 25 °C, если pK_a фенола 10,0, $\rho = 2,13$. Какое значение константы заместителя нужно использовать для данной корреляции?
10. Обсудите причины изменения констант диссоциации для серии алифатических аминов: CH_3NH_2 ($pK_a = 10,60$); $(CH_3)_2NH$ (10,73); $(CH_3)_3N$ (9,75) (измерения проведены в воде при 25 °C). Выполняется ли принцип аддитивности?

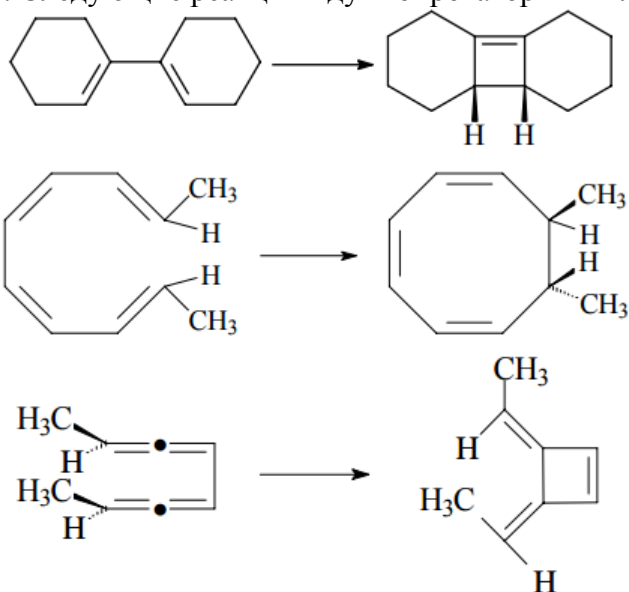
Задания по теме № 4 «Квантово-химические концепции реакционной способности органических соединений».

1. Осуществить расчет структуры молекулы указанного соединения полуэмпирическим (AM1) и неэмпирическим (HF 6-31G*) методами. Изобразить схематично вид граничных молекулярных орбиталей. Определить направление электрофильной и нуклеофильной атак в случае зарядово контролируемой и орбитально контролируемой реакций. Определить величины потенциала ионизации и энергии сродства к электрону.

Варианты молекул для расчета: *p*-нитрофенол, *m*-метоксифенол, *p*-нитротолуол, нитробензол, *m*-хлорпиридин, фуран.

2. На основании квантово-химического расчета методом PM3 постройте корреляционные диаграммы для реакций: бутадиен + акрилонитрил, бутадиен + этилен, циклопентадиен + малеиновый ангидрид (реакции Дильса-Альдера), димеризация этилена в циклобутан, циклизация 2,4-циклогексена по конротаторному и дисротаторному механизмам. Разрешены ли по симметрии эти реакции?

3. Следующие реакции идут конротаторным или дисротаторным путем?



Пример варианта контрольной работы

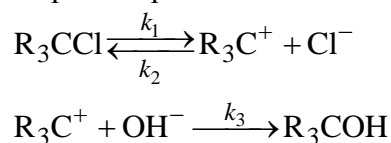
1. Осуществить расчет структуры молекулы указанного соединения (4-хлор-6-цианохинолин) полуэмпирическим (AM1) и неэмпирическим (HF 6-31G*) методами. Изобразить схематично вид граничных молекулярных орбиталей. Определить направление электрофильной и нуклеофильной атак в случае зарядово контролируемой и орбитально контролируемой реакций. Определить величины потенциала ионизации и энергии сродства к электрону.

2. Функция Гаммета для пара-заместителей X и константа скорости реакции RO_2^\bullet с каждым из стерически затрудненных фенолов соответственно равны:

X	H	NO_2	Me_3C	Me	Me_3CO	MeO
$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0
σ	0	0,778	-0,197	-0,170	-0,32	0,268

Выполняется ли линейная корреляция Гаммета для этой серии реакций?

3. Щелочной гидролиз третичных алкилгалогенидов протекает по механизму:



Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса гидролиза. При каком соотношении констант скоростей отдельных стадий процесс будет иметь общий а) первый, б) второй порядок?

Правила выставления оценки по результатам собеседования

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности, либо задание решено полностью.
- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе, либо задание выполнено с незначительными ошибками.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе, либо обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил серьезные ошибки на этапах решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе, либо обучающийся не приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.

Правила выставления оценки за контрольную работу

- *Отлично* выставляется, если обучающийся выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 90%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, даёт правильный алгоритм решения.
- *Хорошо* выставляется, если обучающийся выполнил работу с небольшими недочетами (общий процент выполнения заданий не менее 70%), демонстрирует знания теоретического и практического материала по теме работы, допуская незначительные неточности при их применении и выборе алгоритма решения.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся в целом выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма решения.
- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся не справился с выполнением задания (общий процент выполнения заданий менее 50%), не смог выбрать алгоритм его решения, продемонстрировав существенные пробелы в знаниях основного учебного материала.

Приложение № 2 к рабочей программе дисциплины «Физическая органическая химия»

Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Физическая органическая химия» является самостоятельная работа. Это связано с ограниченностью времени, отводимого на аудиторские занятия. Базовые понятия и положения дисциплины излагаются преподавателем на лекциях с применением электронных презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется аспиранту в электронном виде. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо самостоятельно прорабатывать и дополнять информацией из рекомендуемой учебной литературы и интернет-ресурсов.

Практические и лабораторные занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор и решение основных расчетных задач происходит в рамках лекций и консультаций. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач – помочь усвоить применение подходов физической химии, а также квантово-химических расчетов к исследованию реакционной способности органических соединений.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы. Также проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. В конце семестра аспиранты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования при условии успешного прохождения мероприятий текущей аттестации.

Учебно-методическое обеспечение самост. работы аспирантов по дисциплине

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе № 7 данной рабочей программы.

В процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

1. Учебные материалы по физической химии электронной библиотеки химического факультета МГУ (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II.

Химическая кинетика. Электрохимия

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html>)

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

(<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kubasov/welcome.html>)

2. Сайты издательств научных журналов и базы данных:

eLibrary.ru – Электронная научная библиотека (<http://elibrary.ru/>)

Портал издательства RSC Publishing (<http://pubs.rsc.org/>)

Портал издательства ACS Publications (<http://pubs.acs.org/>)

Портал Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com/>)

Портал Sciencedirect (<http://www.sciencedirect.com/>)

Портал издательства Annual Reviews (<http://www.annualreviews.org/>)

Портал SpringerLink (<http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/>)

Портал издательства Taylor & Francis Group (<http://www.informaworld.com/>)

Портал издательства Science (<http://www.sciencemag.org/journals/>)

Портал издательства Nature (<http://www.nature.com/nature/index.html>)

База данных ВИНТИ РАН

(http://www2.viniti.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=100)

База данных NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

База данных ChemSpider (<http://chemspider.com>)

3. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (<http://window.edu.ru/library>).

Целью создания информационной системы "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (ИС "Единое окно ") является обеспечение свободного доступа к интегральному каталогу образовательных интернет-ресурсов и к электронной библиотеке учебно-методических материалов для общего и профессионального образования.

Полезными для самостоятельной работы являются следующие издания, представленные в библиотеке этого сайта:

Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии: Учебное пособие для студентов и магистрантов физического и химического факультетов Казанского государственного университета. – Казань: Казанский гос. ун-т, 2004. – 106 с. <http://window.edu.ru/resource/324/78324>

(В пособии дано описание основных квантовомеханических принципов и приближений, которые лежат в основе современных методов квантовой химии. В пособие включен частично материал лекционных курсов, которые читаются студентам химического и физического факультетов Казанского университета. Изложены общие вопросы теории строения атомов и молекул, неэмпирические и полуэмпирические методы и приближения, квантовохимическая терминология. Знание этих положений необходимо для понимания литературного материала, грамотного и осмысленного использования квантовохимических методов в учебных и научных целях, для критического анализа получаемых численных результатов. Пособие написано с целью подготовить студентов и аспирантов к пониманию языка современной квантовой химии, а также к самостоятельным компьютерным вычислениям электронного строения, пространственной структуры и физико-химических свойств различных молекулярных систем.)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

1. Личный кабинет (http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_login.php) дает возможность получения on-line доступа к списку выданной в автоматизированном режиме литературы, просмотра и копирования электронных версий изданий сотрудников университета (учеб. и метод. пособия, тексты лекций и т.д.) Для работы в «Личном кабинете» необходимо зайти на сайт Научной библиотеки ЯрГУ с любой точки, имеющей доступ в Internet, в пункт меню «Электронный каталог»; пройти процедуру авторизации, выбрав вкладку «Авторизация», и заполнить представленные поля информации.

2. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_cat_find.php) содержит более 2500 полных текстов учебных и учебно-методических материалов по основным изучаемым дисциплинам, изданных в университете. Доступ в сети университета, либо по логину/паролю.

3. Электронная картотека «Книгообеспеченность» (http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_bookreq_find.php) раскрывает учебный фонд научной библиотеки ЯрГУ, предоставляет оперативную информацию о состоянии книгообеспеченности дисциплин основной и дополнительной литературой, а также цикла дисциплин и специальностей. Электронная картотека «Книгообеспеченность» доступна в сети университета и через Личный кабинет.