

Министерство образования и науки РФ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»
Химический факультет



«Утверждаю»

Проректор по научной работе

А.Ф. Крутов
2011 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

«Теоретические основы органической химии»

ОД.А.03; цикл ОД.А.00 «Специальные дисциплины отрасли науки и научной специальности»
основной образовательной программы подготовки аспиранта
по отрасли 02.00.00 – Химические науки,
специальность 02.00.03 – Органическая химия

Рабочая программа составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, в соответствии с Программой-минимумом кандидатского экзамена по специальности 02.00.03 «Органическая химия» по химическим наукам, утвержденной приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007 г., и учебным планом СамГУ по основной образовательной программе аспирантской подготовки.

Составитель рабочей программы: *Пурыгин Петр Петрович, профессор, доктор химических наук*

Рабочая программа утверждена на заседании ученого совета химического факультета протокол № 1 от 08. 09. 2011 г.

Декан химического факультета

08. 09. 2011 г.



С.В. Курбатова

1. Цели и задачи дисциплины, ее место в системе подготовки аспиранта, требования к уровню освоения содержания дисциплины

1.1. Цели и задачи изучения дисциплины

Цель изучения дисциплины. Показать механизмы реакций с позиции современных представлений, исходя из небольшого числа важнейших элементарных актов с учетом разнообразных влияний различных факторов на реакционную способность химических соединений, которая находится в зависимости от строения и условий проведения реакции. Изучить основные современные методы количественной оценки реакционной способности органических соединений.

Задачи дисциплины. Рассмотреть общие принципы теоретической органической химии, на основе которых будут обосновано существование трех основных классов реагентов – электрофилов, нуклеофилов и радикалов, а также рассмотрен вопрос об их участии в наиболее важных типах органических реакций, таких как реакции замещения, присоединения и отщепления, а также перегруппировках. Приобрести знания и умения в области физической органической химии для подготовки к научно-исследовательской работе.

1.2. Требования к уровню подготовки аспиранта, завершившего изучение данной дисциплины

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

- **иметь представление:** о месте химической науки (в частности – органической химии) в системе естественных наук, о наиболее актуальных проблемах современной теоретической и экспериментальной химии; понимать их значение для развития науки и производства;
- **знать:**
 - основные положения теоретических основ органической химии;
 - наиболее важные типы органических реакций и основные перегруппировки в органических соединениях;
 - важнейшие физико-химические методы исследования органических соединений;
 - понятия об орбиталях и динамической стереохимии;
 - возможности структурно-функционального подхода к проблемам количественной оценки реакционной способности органических соединений и в прогнозировании результатов органических реакций;
 - основы эмпирических и теоретических методов количественной оценки реакционной способности.
- **уметь:**
 - предсказывать вероятный механизм реакции и наиболее правильные пути при выборе реагентов и условий проведения реакций;
 - определять и предвидеть реакционную способность молекул;
 - понимать пути превращений органических соединений и пути исследования механизмов реакций;
 - интерпретировать полученные экспериментальные данные для выяснения механизмов реакций;
 - применять на практике методы корреляционного анализа органических реакций и квантовой органической химии (метод молекулярных орбиталей, метод возмущений молекулярных орбиталей, принцип сохранения орбитальной симметрии).

1.3.Связь с предшествующими дисциплинами

Курс предполагает наличие у аспирантов знаний по основам органической химии, квантовой химии, стереохимии, химии высокомолекулярных соединений, теории реакционной способности органических соединений, химии природных соединений и основам химической токсикологии в объеме программы высшего профессионального образования.

1.4.Связь с последующими дисциплинами

Знания и навыки, полученные аспирантами при изучении данного курса, необходимы при подготовке и написании диссертации по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

2. Содержание дисциплины

2.1. Объем дисциплины и виды учебной работы (в часах и зачетных единицах)

Форма обучения (вид отчетности)

1 год аспирантуры; вид отчетности – зачет.

Вид учебной работы	Объем часов / зачетных единиц
Трудоемкость изучения дисциплины	36 / 1
Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего)	4
в том числе:	
лекции	2
практические занятия	2
лабораторные занятия	-
Самостоятельная работа аспиранта (всего)	32
в том числе:	
Подготовка к практическим занятиям	4
Подготовка реферата	0
Подготовка эссе	0
Изучение тем, вынесенных на самостоятельную проработку	28

2.2. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Название раздела дисциплины	Объем часов / зачетных единиц			
		лекции	лабораторные работы	практические занятия	самостоятельная работа
1	Основные понятия теоретической органической химии	2	0	2	2
2	Нуклеофильное замещение при атоме углерода sp^3	0	0	0	2
3.	Электрофильное замещение у атома углерода sp^3	0	0	0	2
4.	Реакции элиминирования	0	0	0	2
5	Реакции ароматического электрофильного замещения	0	0	0	3
6	Реакции ароматического нуклеофильного замещения	0	0	0	3
7	Ионные перегруппировки	0	0	0	3

8	Корреляционный анализ органических реакций	0	0	0	3
9	Квантовохимические методы оценки реакционной способности органических молекул	0	0	0	3
10	Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО)	0	0	0	3
11	Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях	0	0	0	2
	<i>Итого:</i>	2	0	2	28

2.3. Лекционный курс.

ВВЕДЕНИЕ. Определение основных понятий:

- электроотрицательность элементов;
- типы связей и энергия связи;
- кислотность и основность;
- окислители и восстановители;
- классификация органических реакций;
- качественные и количественные критерии реакционной способности молекул

Раздел 1. Нуклеофильное замещение при атоме углерода sp^3

Стереохимия реакций замещения. Исследование зависимости между строением молекул и скоростью реакций замещения. Механизмы реакций нуклеофильного замещения. Механизм S_N2 . Механизм S_N1 . Ионные пары в реакциях S_N1 . Смешанные S_N1-S_N2 механизмы. S_Ni - механизмы. Влияние структуры субстрата, атакующего нуклеофила, уходящей группы на скорость и механизм нуклеофильного замещения.

Раздел 2. Электрофильное замещение у атома углерода sp^3

Электрофильное замещение, проходящее по первому порядку S_E1 . Электрофильное замещение по механизму S_E2 . Электрофильное замещение, сопровождающееся перемещением двойной связи. Влияние структуры субстрата и уходящей группы на скорость реакции электрофильного замещения у атома углерода sp^3 .

Раздел 3. Реакции элиминирования

Типы реакций элиминирования. Механизмы реакций элиминирования. Влияние структуры субстрата, атакующего основания, уходящей группы и среды на механизм и скорость реакции. Стереохимия элиминирования.

Раздел 4. Реакции ароматического электрофильного замещения

Механизм реакций электрофильного замещения с участием аренииевых ионов. Механизм S_E1 . Реакционная способность и ориентация в монозамещенных бензолах. Соотношение орто- и паразамещенных продуктов, ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя. Ориентации в других циклических системах.

Раздел 5. Реакции ароматического нуклеофильного замещения

Основные механизмы ароматического нуклеофильного замещения: S_NAr1 ; S_NAr2 и аринный механизм ароматического нуклеофильного замещения. Механизм с образованием дегидробензола.

Влияние строения субстрата, атакующего нуклеофила и уходящей группы на скорость реакции нуклеофильного замещения.

Раздел 6. Ионные перегруппировки

Типы перегруппировок. Миграция углеродного остатка от одного атома углерода к другому. Электрофильные и нуклеофильные перегруппировки в ароматическом и алифатическом ряду. Прототропия.

Раздел 7. Корреляционный анализ органических реакций

Принцип линейности свободных энергий активации для различных реакционных серий. Уравнение Гаммета. Полярная константа заместителя. Константа реакционной серии. Уравнение Тафта.

Константы относительной активности мономеров при сополимеризации. Полуэмпирическая схема Q-e Алфрея-Прайса. Принцип полилинейности свободных энергий для корреляционных уравнений, учитывающих несколько структурных параметров.

Раздел 8. Квантовохимические методы оценки реакционной способности органических молекул

Статический и динамический методы. Основы статического метода (метод изолированной молекулы). Индексы реакционной способности в статическом методе. Основы динамического метода (метод локализации). Модель переходного состояния реакции. Энергии локализации атома (нуклеофильная, электрофильная, радикальная). Возможности и ограничения статического и динамического методов. Правило Хэммонда.

Раздел 9. Теория возмущений молекулярных орбиталей

Принципы метода возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Теорема парности для четных и нечетных альтернантных систем. Коэффициенты несвязывающей молекулярной орбитали. Правило Лонге-Хиггинса. Расчет формальных зарядов на атомах в нечетных альтернантных углеводородах.

Теория резонанса с позиций метода ВМО. Расчет энергии связывания нечетных альтернантных систем как способ оценки термодинамической стабильности молекул. Ароматичность и антиароматичность четных моноциклических полиенов. Вывод правила Хюккеля с помощью метода ВМО. Нечетные моноциклические системы. Полициклические полиены. Общие правила для ароматичности. Применение метода связывания (RS-способ) для оценки энергий локализации атомов, стабильности радикалов, полной π -электронной энергии молекул.

Раздел 10. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях

Принцип сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях (правило Вудворда-Хоффмана). Корреляционные диаграммы синхронных реакций (циклизация, циклоприсоединение). Концепция «ароматического» переходного состояния в перициклических реакциях. Полиены Хюккеля и Мёбиуса. Прогнозирование стереохимического результата термических и фотохимических реакций.

2.4. Практические занятия – «Основные понятия теоретической органической химии» (электроотрицательность элементов; типы связей и энергия связи; кислотность и основность; окислители и восстановители; классификация органических реакций; качественные и количественные критерии реакционной способности молекул) (2 часа).

3. Организация текущего и промежуточного контроля знаний

3.1. Контрольные работы – не предусмотрены.

3.2. Список вопросов для промежуточного тестирования – не предусмотрено.

3.3. Самостоятельная работа

Изучение учебного материала, перенесенного с аудиторных занятий на самостоятельную проработку.

Выявление информационных ресурсов в научных библиотеках и сети Internet по следующим направлениям:

- нуклеофильное замещение при атоме углерода sp^3 ;
- электрофильное замещение у атома углерода sp^3 ;
- реакции элиминирования;
- реакции ароматического электрофильного замещения;
- реакции ароматического нуклеофильного замещения;
- ионные перегруппировки;
- корреляционный анализ органических реакций;
- квантовохимические методы оценки реакционной способности органических молекул;
- теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО);
- сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях.

Конспектирование и реферирование первоисточников и научно-исследовательской литературы по тематическим блокам.

3.3.1. Поддержка самостоятельной работы:

- Список литературы и источников для обязательного прочтения.
 - Полнотекстовые базы данных и ресурсы, доступ к которым обеспечен из кампусной сети СамГУ (сайт научной библиотеки СамГУ, URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>):
1. Издания Самарского государственного университета
 2. Полнотекстовая БД диссертаций РГБ
 3. БД реферативного журнала «Химия»
 4. Научная электронная библиотека РФФИ (e-Library)
 5. БД издательства ELSEVIER
 6. Oxford University Press
 7. Университетская библиотека ONLINE
 8. Университетская информационная система России

3.3.2. Тематика рефератов – не предусмотрены.

Итоговый контроль проводится в виде зачета.

4. Технические средства обучения и контроля, использование ЭВМ (*Перечень обучающих, контролирующих и расчетных программ, диафильмов, слайдфильмов, кино- и телефильмов*).

Программные пакеты: Microsoft Office; OpenOffice; Accelrys Discovery Studio Client, PASS Inet, ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; PC GAMESS, OpenBabel; Jmol; MacMolPlt онлайн-сервисы сайта <http://www.rcsb.org/>

Сайт «Дистанционные образовательные технологии» Самарского государственного университета (Химический факультет) – URL: <http://dls.ssu.samara.ru/moodle/course/index.php>

Сайт научной библиотеки СамГУ, с доступом к электронному каталогу и полнотекстовым базам данных – URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>

5. Активные методы обучения (деловые игры, научные проекты) не предусмотрены.

6. Материальное обеспечение дисциплины (*Современные приборы, установки (стенды), необходимость специализированных лабораторий и классов*)

Компьютерные классы, оснащенные компьютерами класса Pentium 4 с выходом в Интернет и в локальную сеть Самарского государственного университета, а также принтеры, сканеры и ксероксы.

7. Литература

7.1. Основная

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для вузов: В 4ч. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
2. Вишняков В.В., Зайцев В.В., Потапова И.А., Пурыгин П.П. Основы стереохимии. Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2005, 36с.

7.2. Дополнительная

1. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. – Ростов-на-Дону: Ростовский госуниверситет, 1966.
2. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1979.
3. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул. – М.: Наука, 1969.
4. Дмитриев И.С. Молекулы без химических связей. – М.: Наука, 1980.
5. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. – М.: Изд. иностр. литературы, 1963.
6. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. – М.: Мир, 1979.
7. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. – М.: Мир, 1979.
8. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972.
9. Пальм В.А. Основы количественных теорий органических реакций. – Л.: Наука, 1977.
10. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967.
11. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии – М.: Мир, 1977.
12. Лосев В.Ю., Дерябина Г.И. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей. – Самара, «Самарский университет», 1996.
13. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. – М.: Наука, 1971.
14. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978.
15. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975.
16. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987, т. 1-4.
17. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
18. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991.
19. Сайкс М. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.

7.3. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины для организации самостоятельной работы аспирантов

Учебно-методические материалы на сайте кафедры органической, биоорганической и медицинской химии http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb_pos.htm

- Задачи и упражнения (Дерябина Г.И., 2008-2010)

<http://chemfac.samsu.ru/KOChem/Zadachi.htm>

- Константы заместителей (к теме "Корреляционный анализ органических реакций")

<http://chemfac.samsu.ru/KOChem/Zadachi.htm>

- Справочник химика, III том

http://chemfac.samsu.ru/KOChem/OX_doc/nikolskij_02_03.djvu

Прикладные программы:

- ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; PC GAMESS, MacMolPlt, OpenBabel; Jmol для визуализации и квантовохимических расчетов;

- Моделирование атомных и молекулярных орбиталей (СамГУ);

- MOX (СамГУ) для построения молекулярных диаграмм, расчета энергий локализованных молекулярных орбиталей.