

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ**  
**Теория реакционной способности органических соединений**  
Специальность 020101 «Химия», специализация «Органическая химия»

**1. Цели и задачи дисциплины, ее место в учебном процессе, требования к уровню освоения содержания дисциплины**

**1.1. Цели и задачи изучения дисциплины**

**Цель дисциплины** – изучение основных современных методов количественной оценки реакционной способности органических соединений.

**Задачи дисциплины:** приобретение знаний и умений в области физической органической химии для подготовки к научно-исследовательской работе.

**1.2. Требования к уровню подготовки студента, завершившего изучение данной дисциплины**

Студенты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

- **иметь представление:** о возможностях структурно-функционального подхода к проблемам количественной оценки реакционной способности органических соединений и прогнозирования результатов органических реакций;
- **знать:** основы эмпирических и теоретических методов количественной оценки реакционной способности;
- **уметь:** использовать методы корреляционного анализа и квантовой органической химии (метод молекулярных орбиталей, метод возмущения молекулярных орбиталей, принцип сохранения орбитальной симметрии).

**1.3.Связь с предшествующими дисциплинами**

- квантовая химия
- теория строения вещества
- органическая химия

**1.4.Связь с последующими дисциплинами**

- методы органического синтеза
- химия природных соединений
- химия высокомолекулярных соединений
- дисциплины специализации.

**2. Содержание дисциплины**

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

Очная форма обучения (6 семестр, зачет)

Вид учебных занятий	Количество часов
	6 семестр
<i>Всего часов аудиторных занятий</i>	36
Лекции	18
Практические занятия	18
<i>Всего часов самостоятельной работы</i>	40
Подготовка к практическим занятиям	30
Изучение тем, вынесенных на самостоятельную проработку (рефераты)	10
<i>Всего часов по дисциплине</i>	76

## 2.2. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Название раздела дисциплины	Количество часов	
		Лекции	Практические занятия
	Введение	1	-
1	Корреляционный анализ органических реакций	2	2
2	Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических соединений.	8	10
4	Теория возмущений молекулярных орбиталей	4	4
5	Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях	3	2
	<i>Итого:</i>	<i>18</i>	<i>18</i>

## 2.3. Лекционный курс

### ВВЕДЕНИЕ

Структурно-функциональный подход в теории познания и его роль в органической химии. Проблема количественной оценки влияния строения молекул на их реакционную способность, направление реакции и строение конечных продуктов.

Основные понятия: реакционный центр молекулы, заместитель, реакционная серия. Качественные и количественные критерии реакционной способности молекул. Относительная активность. Структурные факторы (резонансный, полярный, стерический). Связь количественных критериев строения молекул с их физическими (спектральными и др.) характеристиками и биологической активностью. Эмпирический и теоретический подходы к количественной оценке реакционной способности органических соединений.

### РАЗДЕЛ 1. 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 2. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических соединений

#### Тема 2.1. Расчет $\pi$ -электронных систем

Основы метода МО ЛКАО. Расчет характеристик молекул, ионов и радикалов в  $\pi$ -электронном приближении (метод Хюккеля). Энергия молекулярных орбиталей, полная  $\pi$ -электронная энергия молекулы. Коэффициенты атомных орбиталей в молекулярных орбиталях. Порядки связей, индексы свободной валентности и распределение зарядов на атомах. Молекулярные диаграммы. Расчет молекулы бутадиена-1,3. Системы с самосогласованным полем. Альтернантные и неальтернантные

углеводороды. Расчет молекул с гетероатомами. Вспомогательный индукционный параметр.

## **Тема 2.2. 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 3. 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  $\pi$ -электронной энергии молекул.

## **РАЗДЕЛ 4. 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 Мебиуса. Прогнозирование стереохимического результата термических и фотохимических реакций.

## 2.4. Практические (семинарские) занятия

№ п/п	Номер раздела	Кол-во часов	Тема практического занятия
1	1	2	Применение корреляционных уравнений (Гаммет, Тафт) для определения константы реакционной серии, полярной константы заместителя. Расчет констант относительной активности мономеров по схеме Q-e и обратная задача.
2	2	2	Расчет $\pi$ -электронной энергии молекул (циклобутadiен), ионов и радикалов (аллил, циклопропенил). Сравнение относительной устойчивости циклических и ациклических структур. Определение энергии сопряжения (бутадиен-1,3).
3	2	2	Расчет коэффициентов атомных орбиталей, порядков связей, индексов свободной валентности, электронной плотности и зарядов на атомах.
4	2	2	Молекулярные диаграммы: циклобутadiен, аллил (катион, анион, радикал) и циклопропенил (катион, анион, радикал).
5	2	2	Статический метод оценки реакционной способности молекул. Определение направления реакции (электрофильной, нуклеофильной, радикальной).
6	2	2	Динамический метод оценки реакционной способности. Расчет энергий локализации атомов (ЭЛА) на примере молекулы бутадиена-1,3.
7	3	2	Метод возмущений молекулярных орбиталей. Четные и нечетные альтернантные углеводороды. Теорема парности. Определение коэффициентов несвязывающей МО и формальных зарядов в нечетных альтернантных системах.
8	3	2	Применение RS-способа для оценки: а) ароматичности моно- и полициклических полиенов; б) энергии локализации атомов; в) устойчивости радикалов; г) полной $\pi$ -электронной энергии молекул; д) относительной устойчивости изомерных конденсированных аренов.
9	4	2	Построение корреляционных диаграмм для реакций циклизации и циклоприсоединения. Применение концепции «ароматического» переходного состояния. Установление стереохимического пути реакций (термической или фотохимической).

## 3. Организация входного, текущего и промежуточного контроля обучения

### 3.1. Организация контроля

- Входной экспресс-контроль на 1-ом практическом занятии по теме «Влияние строения органических соединений на их свойства. Электронные и пространственные эффекты в органических молекулах» (по курсу «Органическая химия»).
- Текущий контроль осуществляется по результатам самостоятельной работы, выполнения творческих заданий, собеседований и устных опросов.
- Итоговый контроль проводится в виде зачёта.

### 3.3.1. Поддержка самостоятельной работы (сборники тестов, задач, упражнений и др.)

- Сборник задач по спецкурсу «Теория реакционной способности органических соединений»

### 3.4.2. Тематика рефератов, проектов, творческих заданий

- Творческое задание «Квантовохимическая оценка реакционной способности выбранного соединения по данным расчетов с помощью программ *HyperChem*, *МОХ*»

## 5. Литература

### 5.1. Основная

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004-2005.
2. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Учебник для вузов: В 2 кн./Под ред. Н.А. Тюкавкиной –М.: Дрофа, 2002, 2008.
3. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972.
4. Пальм В.А. Основы количественных теорий органических реакций. – Л.: Наука, 1977.
5. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967.
6. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1977.
7. Лосев В.Ю., Дерябина Г.И. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей. – Самара, «Самарский университет», 1996.
8. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. – М.: Наука, 1971.

### 5.2. 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. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
5. Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н. Задачи по теории строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.
6. Дмитриев И.С. Молекулы без химических связей. – М.: Наука, 1980.
7. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. – М.: Изд. иностр. литературы, 1963.
8. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. – М.: Мир, 1979.
9. Джилкристи Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. – М.: Мир, 1979.

### 5.3. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины для организации самостоятельной работы студентов

- Учебно-методические материалы на сайте кафедры органической химии ([http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb\\_pos.htm](http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb_pos.htm)):
  - Задачи и упражнения по курсу (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](http://chemfac.samsu.ru/KOChem/OX_doc/nikolskij_02_03.djvu)
- Прикладные программы:

- *HyperChem* (AutoDesk) для квантовохимических расчетов;
- *Orbitals* - моделирование атомных и молекулярных орбиталей (СамГУ);
- *МОХ* (СамГУ) для построения молекулярных диаграмм, расчета энергий локализации атомов и др.
- Программы PC GAMESS, MacMolPlt, Avogadro, Arguslab, ACD/Labs:
  - <http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/games/PCGAMESS%207.1.C/> (все файлы в каталоге)
  - [http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/MacMolPlt\\_7.4.1/wxMacMolPlt-7.4.1.msi](http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/MacMolPlt_7.4.1/wxMacMolPlt-7.4.1.msi)
  - <http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/Avogadro/avogadro-1.0.1-python-win32.exe>
  - [http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/Arguslab\\_4.0.1/setup.exe](http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/Arguslab_4.0.1/setup.exe)
  - [http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/ACDLabs\\_12\\_free/chemsk12.exe](http://www.uni-smr.ac.ru/archive/win/science/chem/ACDLabs_12_free/chemsk12.exe)