



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

ПРИНЯТО

Ученым советом ИФХЭ РАН

Протокол № 6 от 22.09.2011 г.

Председатель Ученого совета
академик



А.Ю. Цивадзе

Рабочая программа дисциплины

Теоретические основы органической химии

Специальность 02.00.03- Органическая химия

Москва

2012 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины Подготовить аспирантов и специалистов – химиков - органиков к научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой и применением современных методов органической химии.

Задачи дисциплины: Создание углубленного представления об органической химии и ее месте среди других наук, в химической промышленности и быту. Освоение теоретических основ органической химии: природы химической связи, пространственного и электронного строения молекул, механизмов реакций, методов их исследования и интермедиатов (карбокатионов, карбанионов, свободных радикалов, карбенов). Использование квантовохимических методов (теории молекулярных орбиталей) при интерпретации механизмов реакций и реакционной способности органических соединений, понимание связи современных теорий строения вещества с классическими представлениями качественной электронной теории в органической химии. Формирование глубокого понимания общих закономерностей зависимости свойств от строения органических соединений. Обучение навыкам теоретического анализа результатов экспериментальных исследований в области органической химии, методам планирования экспериментов и обработки их результатов, систематизирования и обобщения как уже имеющейся в литературе, так и самостоятельно полученной в ходе исследований информации.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Данная дисциплина относится к группе специальных дисциплин отрасли науки и научной специальности ООП ППО (в соответствии с Федеральными государственными требованиями (ФГТ)).

Настоящая обязательная дисциплина «Теоретические основы органической химии» - модуль основной образовательной программы послевузовского профессионального образования (ООП ППО) по специальности 02.00.03-органическая химия.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления об органической химии. Для обучения по данной дисциплине необходимо высшее образование с освоением курса по органической химии в объеме для химических специальностей.

3 Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

а) общекультурные компетенции: способность к самостоятельному освоению новых методов органической химии, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности; способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения; способность к проведению самостоятельной научно-исследовательской работы;

б) профессиональные компетенции: представление о основах органической химии: природе химической связи, пространственного и электронного строения молекул, механизмов реакций, методов их исследования и интермедиатов (карбокатионов, карбанионов, свободных радикалов, карбенов). Способность использовать квантовохимические методы (теорию молекулярных орбиталей) при интерпретации механизмов реакций и реакционной способности органических соединений, понимание связи современных теорий строения вещества с классическими представлениями качественной электронной теории в органической химии. Глубокое понимание общих закономерностей зависимости свойств от строения органических соединений. Способность выбирать оптимальные решения при выборе методов исследований; способность систематизировать и обобщать как уже имеющуюся в литературе, так и самостоятельно полученную в ходе исследований информацию; способность разрабатывать теоретические модели, позволяющие объяснять наблюдаемые результаты процессов и предсказывать пути их оптимизации; способность проводить анализ, синтез и оптимизацию процессов; способность проводить структурные, механистические и другие физико-химические исследования проводимых реакций с использованием современных физико-химических методов и оборудования, способность к самостоятельному освоению новых методов органической химии, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности; способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения; способность к проведению самостоятельной научно-исследовательской работы.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетные единицы 144 часа.

4.1 Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.	КСР.		
1	Теоретические основы органической химии	144	114	42	72			30	экзамен

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел Дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Введение. Основные понятия.	1	1			1
2	Пространственное строение органических соединений.	2	2			1
3	Современная электронная теория органической химии	6	12			5
4	Представление о механизмах органических реакций.	9	15			6
5	Применение теории молекулярных орбиталей к объяснению механизмов органических реакций. Согласованные реакции	12	20			8
6	Несогласованные реакции	11	20			8
7	Коарктатные реакции.	1	2			1

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	Введение. Основные понятия.	1. Предмет органической химии. Теория химического строения А.М. Бутлерова. 2. Номенклатура органических соединений.	Лекции, семинары
2	Пространственное строение органических соединений.	1. Основные понятия стереохимии. Принципы R,S-номенклатуры. 2. Соединения с несколькими асимметрическими атомами. 3. Планарная и осевая хиральность.	Лекции, семинары
3	Современная электронная теория органической химии	1. Типы химических связей в органических соединениях. 2. Метод молекулярных орбиталей. 3. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) в органической химии. 4. π - Орбитали линейных и циклических сопряжённых полиенов. 5. Теория резонанса и её применение. 6. Гиперконъюгация и её объяснение в рамках теории молекулярных орбиталей. 7. Концепция гибридных орбиталей.	Лекции, семинары.
4	Представление о механизмах органических реакций	1. Классификация механизмов органических реакций. Основные типы реакций. 2. Методы изучения механизма реакций. 3. Термодинамические параметры реакций. Переходное состояние. 4. Растворители и их роль в химических процессах. 5. Типы промежуточных частиц. 6. Карбокатионы 7. Карбанионы. 8. Ион-радикалы.	Лекции, семинары.
5	Применение теории молекулярных орбиталей к объяснению механизмов органических реакций. Согласованные реакции	1. Теория перициклических реакций. 2. Применение метода возмущения к анализу реакций циклоприсоединения. 3. Электроциклические реакции. 4. Сигматропные перегруппировки.	Лекции, семинары
6	Несогласованные реакции	1. Алифатическое нуклеофильное замещение. 2. Алифатическое электрофильное замещение. 3. Ароматическое электрофильное и нуклеофильное замещение.	Лекции, семинары

	<p>4. Реакции элиминирования.</p> <p>5. Присоединение по кратным связям.</p> <p>6. Присоединение к сопряженным системам. Реакция Михаэля.</p> <p>7. Донорно-акцепторные взаимодействия в органической химии. Обобщенная теория кислот и оснований Льюиса.</p> <p>8. Неперициклические перегруппировки.</p> <p>9. Коарктатные реакции.</p>	
--	---	--

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалов в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а компьютерных моделей органических соединений и их спектров.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

Контрольные вопросы к зачету:

Введение. Основные понятия.

Предмет органической химии. Теория химического строения А.М. Бутлерова. Номенклатура органических соединений. Понятие о гомологии и изомерии. Понятие о химической функции.

Пространственное строение органических соединений.

Основы строения соединений углерода. Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Абсолютная и относительная конфигурация. Прохиральность: энантиотопные и диастереотопные атомы. Стереоселективность и стереоспецифичность реакции. Энантио- и диастереоселективные реакции. Соединения с несколькими асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах. Планарная и осевая хиральность.

Современная электронная теория органической химии. Типы химических связей в органических соединениях, электронные эффекты заместителей. Метод молекулярных орбиталей. Приближение МО-ЛКАО. Вариационный принцип определения энергии молекулярных орбиталей. Общий вид векового уравнения системы из n ядер. Кулоновский и резонансный интегралы. Интегралы перекрывания. Орбитали связей σ - и π -типа. Теория возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) в органической химии. Одноцентровые возмущения. Внутримолекулярное и межмолекулярное связывание. Аддитивность возмущений. Альтернантные углеводороды и теорема парности. π - Орбитали линейных и циклических сопряжённых полиенов, их построение, симметрия и узловые свойства. Аллильный радикал, анион и катион. Циклические π - системы. Ароматичность и антиароматичность. Бензол и его молекулярные орбитали. Граничные орбитали и их роль в химии. Теория резонанса и её применение. Гиперконъюгация и её объяснение в рамках теории молекулярных орбиталей.

Канонические молекулярные орбитали метана; их построение из групповых орбиталей. Концепция гибридных орбиталей; ее применение к описанию строения метана. Молекулярные орбитали этана и циклопропана и циклобутана

Представление о механизмах органических реакций.

Классификация механизмов органических реакций. Нуклеофильные, электрофильные и гомолитические. Основные типы реакций: перегруппировки, рекомбинация и диссоциация, бимолекулярное замещение,

перенос электрона. Методы изучения механизма реакций: материальный баланс, кинетика, стереохимические корреляции, изотопные и структурные метки, влияние заместителей, растворителя, катализаторов, поиск нестабильных интермедиатов. Термодинамические параметры реакций. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций. Переходное состояние и его положение вдоль координаты реакции. Соотношение Бренстеда. Принцип Белла-Эванса-Поляни. Уравнения Бренстеда, Гаммета, Тафта, Поляни – Семенова. Постулат Хеммонда. Термодинамически и кинетически контролируемые процессы. Растворители и их роль в химических процессах. Классификация механизмов по типу реагента и способу разрыва связей. Типы промежуточных частиц. Свободные радикалы. Строение и основные способы генерирования радикалов. Методы обнаружения и установления строения свободных радикалов. Спектры ЭПР. Спин-ловушки. Радикальные пары и эффекты ХПЯ в спектрах ЯМР. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Стабильные радикалы. Карбены и нитрены. Синглетные и триплетные карбены, их строение. Способы генерации карбенов и нитренов. Примеры реакций с их участием. Карбокатионы. Карбониевые и карбениевые ионы. Генерация алкильных катионов в суперкислых средах. Аллильные, бензильные и полиарилметильные катионы. Шкала стабильности карбокатионов. Неклассические карбокатионы. Карбанионы. Получение карбанионов. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватно-разделенные ионные пары. СН-Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Амбидентные анионы. Ион-радикалы. Ароматические ион-радикалы. Генерирование катион-радикалов и анион-радикалов: химическое, фотохимическое, электрохимическое. Реакции диспропорционирования, присоединения нуклеофилов, отщепления протона. Реакции с донорами протонов, отщепление нуклеофугной группы. Комплексы с переносом заряда. Ион-радикальные соли. Механизм одноэлектронного переноса в органических реакциях. Механизм электрофильных перегруппировок как одноэлектронный сдвиг. Стабильные ион-радикалы. Арины.

Применение теории молекулярных орбиталей к объяснению механизмов органических реакций.

Согласованные реакции.

Теория перициклических реакций. Характерные особенности: стерео- и региоселективность, зависимость селективности от метода активации: термической или фотохимической. Перициклические орбитали, супраповерхностные и антаповерхностные взаимодействия. Хюккелевское и Мёбиусовское число электронов. Хюккелевская и мёбиусовская топология переходного состояния. Объяснение разрешённых и запрещённых путей реакций методами возмущения МО, корреляционных диаграмм и

ароматического и антиароматического переходного состояния. Сохранение орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана.

Применение метода возмущения к анализу реакций циклоприсоединения. Метод корреляционных диаграмм и ароматического переходного состояния. Классификация реакций циклоприсоединения по числу электронов, типу орбиталей и геометрии перекрывания. Термические [4+2] реакции. Реакция Дильса-Альдера и ретродиеновый распад. Вторичные орбитальные взаимодействия. Механизм присоединения карбенов по двойной связи. 1,3-Диполярное циклоприсоединение. Фотохимическое [2+2] циклоприсоединение.

Электроциклические реакции. Их механизм. Конротаторные и дисротаторные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана для электроциклических реакций. Применение метода корреляционных диаграмм и метода ароматического переходного состояния к этим реакциям. Синтетическое использование термических и фотохимических электроциклических реакций. Образование четырёхчленных циклов. Образование средних циклов путём раскрытия малого цикла в бициклических системах. Стереохимия.

Сигматропные перегруппировки.

Определение. Классификация. Порядок сигматропного сдвига. Примеры [1,2], [3,3] и других сигматропных сдвигов. Ароматическое и антиароматическое переходное состояние. [1,2]-Сдвиги. Перегруппировки Вагнера-Меервейна и пинаколиновая. Миграция водорода и алкильных групп. Неклассические карбокатионы. Строение 2-норборнильного катиона. Карбеновая перегруппировка Вольфа. Перегруппировки к электронодефицитному азоту (Бекмана, Гоффмана, Курциуса) как [1,2]-сигматропные сдвиги. [3, 3]-Сдвиги. Перегруппировки Коупа и Кляйзена. Синтез индола по Фишеру. Бензидиновая перегруппировка как [5,5]-сигматропный сдвиг. Бульвален. Валентная таутомерия.

Несогласованные реакции.

Алифатическое нуклеофильное замещение. Спектр механизмов SN_1 и SN_2 . Орбитальный контроль и стереохимия реакции. Факторы, влияющие на механизм. Взаимодействие неподеленных пар. Анхимерное участие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Применение подхода ВМО при изучении механизмов. Аномерный эффект и его объяснение как взаимодействие неподеленных пар гетероатома с разрыхляющими σ^* -орбиталями. Взаимодействие неподеленных пар "через пространство" и "через связи". Эффект «заячьих ушей», эффект Перлина.

Алифатическое электрофильное замещение.

Уходящая группа. Реакции SE_1 , SE_2 , SE_i , $SE_1(N)$ ртути- и оловоорганических соединений. Орбитальные взаимодействия и стереохимия. Нуклеофильное содействие в электрофильном замещении. Кинетические закономерности,

определяющая роль электрофильной атаки или нуклеофильного содействия SET -Механизм.

Ароматическое электрофильное и нуклеофильное замещение.

Построение молекулярных орбиталей бензола и монозамещенных бензолов. Ориентация и реакционная способность производных бензола в реакциях электрофильного замещения с точки зрения орбитальной теории. Орбитальный и зарядовый контроль. Факторы парциальных скоростей. Селективность и её связь со структурой переходного состояния. Энергия и симметрия граничных орбиталей дизамещенных бензолов. Орбитальные коэффициенты и ориентация нуклеофильного замещения в $SN_2(Ar)$, другие механизмы ароматического нуклеофильного замещения.

Реакции элиминирования.

Механизм реакций элиминирования: E1, E2, их рассмотрение на конкретных типах реакций. Стереохимия, стереоэлектронные требования при E2 элиминировании. Зависимость скорости реакции и стереохимии продуктов от механизма. Термическое син-элиминирование ксантогенатов, пиролиз сложных эфиров). Декарбокислирование β -кетокислот.

Присоединение по кратным связям.

Электрофильное присоединение: сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность. Метод граничных орбиталей Фукуи. Влияние заместителей различной природы на энергию граничных орбиталей алкенов. Орбитальные коэффициенты и региоселективность. Присоединение к сопряженным системам. Нуклеофильное присоединение, его механизм. Реакция Михаэля. Многостадийные и согласованные процессы присоединения. Гидроборирование как пример псевдоперициклической реакции.

Донорно-акцепторные взаимодействия в органической химии.

Донорно-акцепторные взаимодействия как элементарный акт многих органических и природных процессов. Кислоты Льюиса. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Орбитальный и зарядовый контроль. Применение принципа ЖМКО к органическим реакциям.

Кислоты Брэнстеда. Связь между протонной и льюисовской основностью, уравнение Эдвардса. Разбавленные растворы. Сила кислот и оснований. Эффекты сольватации. Кислотный и основной катализ. Специфический и общий кислотный и основной катализ. Уравнение Брэнстеда. Концентрированные растворы. Кислотные функции и скорости реакций. Суперкислые среды. Превращения органических молекул в суперкислых средах. Суперосновные среды.

Неперициклические перегруппировки.

1,2-Перегруппировки к электроноизбыточному центру. Перегруппировки Виттига, Стивенса, Мейзенгеймера. Их стереохимия и радикал-согласованный механизм. Одноэлектронный сдвиг, радикальные пары и эффекты ХПЯ. Перегруппировка Фаворского. Перегруппировки в свободных радикалах. 1, 5-Миграция атома водорода.

Коарктатные реакции.

Определение. Топология электронных сдвигов. Организующие принципы сложных реакций и теория коарктатного переходного состояния. Расширение топологического метода, ранее примененного к перициклическим реакциям на коарктатное переходное состояние. Линейные подсистемы и терминаторы. Реакции «сдвига связи». Фрагментация спироозонидов. Гомологический принцип коарктатных реакций. Сравнительный анализ коарктатных и псевдоперициклических реакций. Сравнение топологического и альтернативных методов. Расширение топологического метода, ранее примененного к перициклическим реакциям на коарктатное переходное состояние. Дизайн новых переходных состояний и предсказание новых реакций.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. М., 1964, 201 с.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973., 1055 с.
3. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1977. 664 с.
4. Марч Дж. Органическая химия, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.
5. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. 1972.
6. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1976. 696 с.
7. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1-4. М.: Изд-во МГУ, 1999.
8. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
10. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических соединений. М., 1989. 383 с.
11. Магдесиева Т.В., Коарктатные реакции, Методическое пособие для студентов и аспирантов, МГУ, 2006, 48с.
12. Травень В.Ф. Органическая химия. в 2-х томах. М.: Академкнига, 2004.
13. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
14. Общая органическая химия. М. 1984.

б) дополнительная литература:

1. Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М., 1973. 515 с.
2. A. Rauk, Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry, 2001, J. Wiley& Sons, Inc., 256 p.
3. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971.
4. Нефедов О.Н. Химия карбенов. М., 1990. 303 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
6. Кирмсе В. Химия карбенов. М., 1966.
7. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., 1977. 606 с.
8. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир. 1972.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

программа для анализа электронной структуры молекул и спектров Chemissian (www.chemissian.com). Интернет-ресурсы: Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>, национальный WWW-сервер по химии www.chem.msu.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

НОК располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent 8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и многие другие приборы, позволяющие решить практически любую задачу физико-химического исследования.

Лаборатории оснащены современными приборами для проведения и исследования органических реакций: стеклопосуда в широком ассортименте, реакторы низкого и высокого давления, автоклавы, газовые и жидкостные хроматографы.

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 16.03.2011 № 1365 «Федеральные государственные требования к структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура)» лабораторией новых физико-химических проблем.