

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

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета,  
Акад. РАН, профессор



*[Handwritten signature]*  
/С.Н.Калмыков/

«30» августа 2022 г.

## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

**Электронная структура и реакционная способность органических соединений**

*Electronic structure and reactivity of organic compounds*

**Уровень высшего образования:**

Программа подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре  
Органическая химия (104-01-00-143-хн)

Москва 2022

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с Требованиями к основным программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, самостоятельно устанавливаемыми Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова (приказ №1216 от 24 ноября 2021 г.).

1. Краткая аннотация:

**Название дисциплины** - Электронная структура и реакционная способность органических соединений (Electronic structure and reactivity of organic compounds)

**Цель изучения дисциплины** – углубить знания и понимание основных закономерностей строения и реакционной способности молекул, ознакомить с методами и подходами квантовой химии в оценке стабильности и реакционной способности молекул; дать общее представление о возможности использования методов и подходов квантовохимического моделирования для визуализации, интерпретации и прогнозирования основных типов реакций, изучаемых в рамках курса органической химии для университетов; показать аспирантам преимущества и ограничения данных подходов для дальнейшего грамотного использования в собственной научно-исследовательской работе (на конкретных примерах)

2. Уровень высшего образования – подготовка кадров высшей квалификации

3. Научная специальность: 1.4.3 Органическая химия, область науки: 1. Естественные науки

4. Место дисциплины (модуля) в структуре Программы аспирантуры: Обязательные дисциплины (модули) – Обязательная дисциплина по выбору.

5. *Объем дисциплины (модуля) составляет 2 зачетных единицы, всего 72 часа, из которых 52 часа составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 12 часов занятия семинарского типа, 4 часа мероприятия промежуточной аттестации), 20 часов составляет самостоятельная работа аспиранта.*

6. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

В специалитете или бакалавриате и магистратуре должны быть освоены общие курсы:

1. «Органическая химия»,
2. «Строение вещества»,
3. «Физическая химия»,
4. «Квантовая химия».

## 7. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	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, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка к коллоквиумам	Всего
Введение.	<b>1</b>	1					<b>1</b>			
1. Основы квантовой теории. Строение атома, атомные орбитали.	<b>1</b>	1					<b>1</b>			
2. Молекулярная волновая функция. Метод ВС.	<b>2</b>	2					<b>2</b>			
3. Основы метода МО.	<b>14</b>	6	4				<b>10</b>	4		<b>4</b>
4. Упрощенные описания и интерпретации молекулярной структуры и реакционной способности.	<b>6</b>	2	2				<b>4</b>	2		<b>2</b>
5. Протекание химической реакции. ППЭ. Стационарные точки и переходные состояния.	<b>6</b>	2	2				<b>4</b>	2		<b>2</b>
6. Органические реакции и реагенты, их классификация.	<b>2</b>	2					<b>2</b>			
7. Квантово-химическое моделирование.	<b>18</b>	6	4				<b>10</b>	8		<b>8</b>
8. Электронное строение молекул органических соединений и комплексов металлов.	<b>2</b>	2					<b>2</b>			

9. Свободные радикалы и свободно-радикальные процессы.	2	2					2			
10. Электрофилы и электрофильные процессы.	2	2					2			
11. Нуклеофилы и нуклеофильные процессы.	2	2					2			
12. Многообразие синхронных реакций.	2	2					2			
13. Другие элементарные реакции.	2	2					2			
14. Органокатализ и координационный катализ в органической химии и в химии высокомолекулярных соединений.	2	2					2			
Промежуточная аттестация: <u>зачет</u>	8	0	0	0	0	4	4	0	4	4
<b>Итого</b>	<b>72</b>	<b>36</b>	<b>12</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>52</b>	<b>16</b>	<b>4</b>	<b>20</b>

Введение. Цели и задачи современного научного исследования в области органической химии. Профессиональные требования к исследователю. Содержание и методология курса, ожидаемые результаты.

Тема 1. Основы квантовой теории. Строение атома, атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл. Изменение симметрии АО с увеличением главного квантового числа. Теория водородоподобного атома. Многоэлектронные атомы и электронные конфигурации. Термы многоэлектронных атомов. Связь Рассел- Саундерса. Кулоновские и спин-орбитальные взаимодействия. Таблица микросостояний для атома углерода. Правила Гунда и Клечковского. Электронное строение атомов и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Атом в электрическом и магнитном полях. Магнитный момент многоэлектронного атома, эффект Зеемана и множитель Ланде.

Тема 2. Антисимметричность волновой функции для системы электронов. Принцип запрета Паули и определители Слейтера. Многоэлектронная проблема в квантовой механике. Уравнение Шредингера для молекулы. Адиабатическое приближение. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Вариационный метод и условие минимума энергии для молекулы. Вековое уравнение. Метод Гайтлера-Лондона для молекулы водорода. Координатные и спиновые функции. Метод валентных связей (МВС). Наглядность МВС: фронтальное и боковое перекрывание. Простые и кратные связи. Гибридизация АО как этап развития МВС. Молекулы  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ . Органические молекулы с  $\pi$ -связями (этилен, ацетилен, аллен, бутадиен, бензол). Сомнительная целесообразность использования представлений о гибридизации АО в описании связей, образованных элементами 3 и старших периодов, объективные границы применимости гибридизации ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SF}_6$ ).

Тема 3. Основы метода МО. Аналогия с теорией многоэлектронного атома. Спин- орбиталь. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Разъединенный и объединенный атом. Корреляционные диаграммы Малликена для двухатомных молекул. Правило непересечения. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). Простейшие модели описания на основе метода молекулярных орбиталей (двухатомные молекулы,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , вода, метан, этан, формальдегид, метанол). Молекулы, содержащие  $\pi$ -связи, молекулярные орбитали этилена, бутадиена и бензола. Принцип Хюккеля. Циклические полиены. Построение МО циклических полиенов, круг Фроста и энергия резонанса. Формальный критерий ароматичности на основании анализа молекулярных диаграмм. Циклобутадиен по Хюккелю, эффект Яна-Теллера. Топология Хюккеля и Мёбиуса. Виды ароматичности, критерии ароматичности. Теория ароматического переходного состояния. Правило Вудворда-Хофмана. Метод корреляционных диаграмм. Граничные орбитали. Теория возмущения молекулярных орбиталей.

Тема 4. Упрощенные описания и интерпретации молекулярной структуры и реакционной способности, принятые в органической химии. Переход от ММО к МВС с учетом принципа Хюккеля. Предельное упрощение: теория октета Льюиса, ковалентная связь как обобществленная электронная пара, обычная и донорно- акцепторная ковалентная связи. МВС как основа языка органической химии – языка структурных формул. Основные характеристики химических связей: геометрия, полярность, поляризуемость. Энергия связи и энергия диссоциации. Электроотрицательность. Электронные эффекты в органической химии. Отрицательный индуктивный эффект и положительный индуктивный эффект, когда и как к ним следует обращаться. Мезомерия (сопряжение) и мезомерные эффекты. Теория резонанса, ее полезность для "визуализации" молекулы как молекулярного графа, дополненного метками реакционной способности: заряды в резонансных формулах, отражающие повышенную электронную плотность для ВЗМО и повышенную "готовность" к формированию новой

связи для НСМО, новая связь как донорно-акцепторное взаимодействие. Резонансные формулы и граничные орбитали, простота первых и наглядность вторых. Анализ готовности молекулы к реакции с учетом вида граничных орбиталей.

Тема 5. Как протекает химическая реакция. Теория активных соударений. Формирование комплексов. Исходные соединения, реакционный комплекс, интермедиат, переходное состояние (ПС). Поверхность потенциальной энергии, энергетический профиль реакции, седловые точки и точки бифуркации, поиск ПС реакции и проблемы, возникающие в ходе этого поиска. Раннее и позднее ПС. Постулат Хэммонда. Примеры реакций, в которых этот постулат не соблюдается. Groundstate и restingstates.

Тема 6. Органические реакции и реагенты. Классификация органических реакций (замещение, присоединение, элиминирование, перегруппировки, электронный перенос) и реагентов (электрофилы, нуклеофилы, свободные радикалы). Субстрат и реагент, относительность этих понятий. Традиционное построение курса органической химии по типам субстратов. Типы реакции в органической химии с учетом вероятностного подхода (фактора Аррениуса): внутримолекулярные процессы, каталитические процессы, бимолекулярные процессы через образование реакционных комплексов (интермедиатов) и без образования подобных комплексов.

Тема 7. Квантово-химическое моделирование. Что может сделать химик-органик для того, чтобы "увидеть" объект своего исследования, и что для этого нужно. Полезно ли моделирование реакций в вакууме. Программа PRIRODA. Простейшие задачи: оптимизация структуры, расчет термодинамики реакции, поиск переходного состояния сканированием (с учетом постулата Хэммонда), подтверждение геометрии найденного переходного состояния релаксацией (вручную, IRC). Расчет МО в программе PRORIDA, визуализация МО. Программа Gaussian. Выполнение учебной задачи по DFT моделированию и представление результатов. Основные проблемы моделирования: сложность учета фактора Аррениуса и конформационных эффектов. Влияние растворителя. Относительность понятия "корректное моделирование реакции". Цели и задачи моделирования, представление результатов моделирования. Функционал и базис, типы базисов АО, выбор функционала и базиса для выполнения расчетов. Полуэмпирические методы и целесообразность их использования в зависимости от поставленной задачи.

Тема 8. Электронное строение молекул органических соединений. Алканы, циклоалканы, алкены, алкины, диены (аллен, сопряженные диены и полиены), ароматические углеводороды ряда бензола и конденсированные системы. Галогеналканы, винилгалогениды и галогенарены. Спирты и простые эфиры, оксираны. Карбонильные соединения и производные карбоновых кислот. Амины, имины, нитрилы, изонитрилы, diaзосоединения, азиды, нитрозосоединения, нитросоединения, изоцианаты. Органические соединения серы и фосфора, их сходство и отличие от кислородных и азотных аналогов. Гетероциклы (общие представления о пяти- и шестичленных циклах, специфика строения гетероциклических соединений с двумя и более гетероатомами в цикле). Координационные соединения.

Тема 9. Свободные радикалы. Методы генерирования свободных радикалов, их реакционная способность. Реакции с участием свободных радикалов: замещение и присоединение. Детальный анализ реакции Воля-Циглера и аллильного хлорирования. Пути рекомбинации свободных радикалов. Перегруппировки свободных радикалов.

Тема 10. Электрофилы и электрофильные процессы. Электрофил – реагент и электрофил – реакционный центр. Активация насыщенных углеводородов (ионы карбония и карбения, каталитический крекинг и катионная олигомеризация). Реакционная способность соединений с двойной и тройной связью СС (электрофильное присоединение, формирование комплексов с металлами). Активация спиртов, простых эфиров, оксиранов, соединений со связью С=X (кислотный и электрофильный катализ). Енолы. Миграции к электрофильному центру

(секстетные перегруппировки) и реакции у электрофильного центра. Электрофильность свободных радикалов, карбенов и аналогичных частиц.

Тема 11. Нуклеофилы и нуклеофильные процессы. Реакции нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения. Активация нуклеофила. Двойная активация (нуклеофил и субстрат), использование в синтезе.

Тема 12. Многообразие синхронных реакций. Циклизации, перегруппировки, еновая реакция, циклоприсоединение. Правила отбора по симметрии. Корреляционные диаграммы. Циклические переходные состояния. Гидридный перенос и гидридное элиминирование в классической органической химии и в каталитических процессах.

Тема 13. Другие элементарные реакции. Одноэлектронный перенос. Слабые взаимодействия (водородная связь, галогеновая связь, Ван-дер-Ваальсовы силы и др.), их важность при анализе реакционной способности.

Тема 14. Органокатализ и координационный катализ в органической химии и в химии высокомолекулярных соединений. Условность термина "катализ" на примере реакции Канницаро и восстановления-окисления по Меервейну-Пондорфу-Оппенауэру-Верлею. Наиболее важные каталитические процессы. Основные принципы моделирования каталитических реакций. Restingstates и activecatalyticspecies. Ограниченная применимость физико-химических методов анализа в установлении природы каталитических частиц, важность квантово-химического моделирования в каталитических процессах.

## 8. Образовательные технологии.

Проводятся традиционные лекции с использованием мультимедийных презентаций.

9. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю): аспирантам предоставляется программа курса, план занятий и перечень домашних заданий.

## 10. Ресурсное обеспечение:

- Учебно-методическая литература:

### Основная литература:

- 1) Фларри Р., Квантовая химия. М. Мир, 1985. 472 с.
- 2) Фудзинага С., Метод молекулярных орбиталей, М. Мир. 1983. 461 с.
- 3) Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М. Мир. 1977.
- 4) Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1972. 590 с.
- 5) Кларк Т. Компьютерная химия. М. Мир. 1990. 381 с.

### Дополнительная литература:

- 1) Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии, М.: Мир. 1979. 504 с.
- 2) Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. “Феникс”, Ростов-на-Дону, 1997. 557 с.
- 3) Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986. 248 с.
- 4) Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: введение в теорию, Л. Химия, 1986. 288 с.

Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем:

- 1) Reaxys <https://www.reaxys.com>
- 2) Web of Science <https://www.webofknowledge.com>
- 3) Scopus <https://www.scopus.com>
- 4) SJR <https://www.scimagojr.com/journalrank.php>
- 5) NCBI <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

- Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»:

- 1) Электронная библиотека МГУ <http://www.nbmgu.ru/publicdb/>
- 2) Поисковая система Google <https://www.google.ru/>
- 3) Google Академия <https://scholar.google.com/>
- 4) Библиотека научных статей PubMed <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>

- Описание материально-технического обеспечения:

— Помещения: учебные аудитории химического факультета МГУ для проведения лекций и семинаров.

— Оборудование: компьютеры, лазерные принтеры для подготовки заданий для промежуточного контроля; проектор для проведения лекций, портативный компьютер (ноутбук) для проведения семинаров.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

*ведущий научный сотрудник, доктор химических наук Ивченко Павел Васильевич*

### Методические материалы

#### для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проходит по билетам, включающим 2 вопроса. Уровень знаний аспиранта оценивается по каждому вопросу на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». В случае если на все вопросы был дан ответ, оцененный не ниже, чем «удовлетворительно», аспирант получает общую оценку «зачтено».

**ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)**

Оценка Результат	Незачёт (2)	Зачёт (3)	Зачёт (4)	Зачёт (5)
Знания	Отсутствие базовых знаний	Общие, но неглубокие знания, содержащие пробелы	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 не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие навыков, не всегда верно используемых	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении поставленных задач