

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Д.А. Гаурский

(ДО КФУ)

» _____ 20__ г.

подписано электронно-цифровой подписью

Программа дисциплины

Электронная и пространственная структура органических соединений Б1.В.ОД.11

Специальность: 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Органическая химия

Квалификация выпускника: Химик. Преподаватель химии

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Автор(ы):

Стойков И.И. , Чмутова Г.А.

Рецензент(ы):

Галкин В.И.

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий(ая) кафедрой: Антипин И. С.

Протокол заседания кафедры No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Регистрационный No 75219

Казань
2019

Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) профессор, д.н. (профессор) Стойков И.И. Кафедра органической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова , Ivan.Stoikov@mail.ru ; профессор, д.н. (профессор) Чмутова Г.А. Кафедра органической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова , Galina.Tschmutowa@kpfu.ru

1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины "Электронная и пространственная структура органических соединений" является подготовка к научно-исследовательской и педагогической деятельности для решения задач, стоящих перед современной органической химией. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы представления о современных концепциях электронного и пространственного строения органических соединений. Основной целью изучения дисциплины является приобретение студентами знаний основных концепций, понимания возможностей теоретических и экспериментальных методов, усвоения языка и терминов, используемых в настоящее время для описания разных аспектов пространственной и электронной структуры органических, элементоорганических, металлоорганических соединений, овладение навыками прогнозирования реакционной способности (типа реакции, ее регио- и стереонаправленности, активности и селективности реагентов и т.п.) на основе знания электронного распределения и пространственных характеристик.

2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел "Б1.В.ОД.11 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и относится к обязательным дисциплинам. Осваивается на 4 курсе, 8 семестр.

Дисциплина "Электронная и пространственная структура органических соединений" относится базовой части учебного цикла БЗ. "Профессиональные (специальные) дисциплины" профиля "Органическая химия". Она базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов базовой части цикла БЗ "Органическая химия" (классификация органических соединений), а именно на базе курсов "Органическая химия", "Строение вещества". Полученные при освоении дисциплины знания и умения облегчают освоение других курсов профиля "Органическая химия".

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-7 (общекультурные компетенции)	готовностью к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
ОПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач
ОПК-3 (профессиональные компетенции)	способностью использовать теоретические основы фундаментальных разделов математики и физики в профессиональной деятельности (
ПК-3 (профессиональные компетенции)	владением системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-5 (профессиональные компетенции)	способностью приобретать новые знания с использованием современных научных методов и владение ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественнонаучное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций
ПСК-1	способностью использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия в профессиональной деятельности в соответствии с выбранной специализацией

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

основные положения теории стереохимии и электронной структуры органических соединений, связь между этими аспектами строения органических соединений;
принципиальные особенности электронной структуры важнейших классов органических и элементоорганических соединений и уметь изобразить их графически;
природу межмолекулярных взаимодействий и их возможное влияние на физические свойства и реакционную способность;
конформационный и конфигурационный анализ органических соединений.

2. должен уметь:

ориентироваться в различных гипотезах и теории конформационного анализа, в особенностях химического поведения различных типов и классов химических соединений, обусловленных их строением;
провести полуэмпирический (неэмпирический) расчет структуры простых молекул и интермедиатов и интерпретировать полученные результаты;

3. должен владеть:

навыками изображения пространственной и электронной структуры различных органических молекул.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

Уметь применять свои знания на практике

4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных(ые) единиц(ы) 144 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины: экзамен в 8 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Предмет стереохимии. Исторический фон и рождение стереохимии.	8	1	2	2	0	
2.	Тема 2. Способы изображения трехмерных молекул на плоскости.	8	2	2	2	0	
3.	Тема 3. Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе.	8	3	2	2	0	Дискуссия
4.	Тема 4. Конфигурация.	8	4,5	4	4	0	
5.	Тема 5. Конформационный анализ	8	6,7	4	4	0	Контрольная работа
6.	Тема 6. Современный уровень знаний об электронной структуре химических соединений, основные понятия, термины, определения.	8	8	2	2	0	
7.	Тема 7. Характеристики электронной структуры химических частиц	8	9,10	4	4	0	
8.	Тема 8. Теория возмущений в органической химии	8	11,12	4	4	0	Дискуссия Отчет
9.	Тема 9. Электронная структура и межмолекулярные взаимодействия	8	13	2	2	0	
10.	Тема 10. Связь между различными характеристиками пространственной и электронной структуры молекул	8	14	2	2	0	

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
11.	Тема 11. Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры	8	15,16	4	4	0	Контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	8		0	0	0	Экзамен
	Итого			32	32	0	

4.2 Содержание дисциплины

Тема 1. Предмет стереохимии. Исторический фон и рождение стереохимии.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Исторический фон и рождение стереохимии. Плоскополяризованный свет и его взаимодействие с веществом. Пастер и разделение виноградной кислоты на оптически активные компоненты. Изомерия молочных кислот и вывод Вислиценуса. Гипотеза Вант Гоффа и Ле Беля. Тетраэдрический атом углерода. Лестница различий молекулярных объектов. Граф как математическая модель связности молекулы, гомоморфные графы. Скалярные и векторные различия между молекулярными объектами: геометрическая изомерия, хиральность и энантиомерия. Топологически изотопные структуры, топологическая изомерия, статистическая и темплатная стратегия синтеза [n] катенанов. Неплоские графы и топологическая хиральность.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Граф как математическая модель связности молекулы, гомоморфные графы. Скалярные и векторные различия между молекулярными объектами: геометрическая изомерия, хиральность и энантиомерия.

Тема 2. Способы изображения трехмерных молекул на плоскости.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Способы изображения трехмерных молекул на плоскости, летящие клинья и проекции Фишера. Система Кана-Ингольда-Прелога. R,S-номенклатура. Соединения с несколькими хиральными центрами, диастереомеры, эритро и treo-изомеры. Внутримолекулярная симметрия, мезо-формы. Псевдохиральные стереогенные центры. Описание относительной конфигурации заместителей в циклических молекулах.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Способы изображения трехмерных молекул на плоскости, летящие клинья и проекции Фишера. Система Кана-Ингольда-Прелога. R,S-номенклатура. Соединения с несколькими хиральными центрами, диастереомеры, эритро и treo-изомеры. Внутримолекулярная симметрия, мезо-формы. Псевдохиральные стереогенные центры.

Тема 3. Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе. Хиральность. Понятие о точечных группах симметрии. Основные группы симметрии органических молекул. Ось хиральности. Плоскость хиральности. Спиральная хиральность. Особенности стереоизомерии в соединениях с пяти- и шестикоординированными центрами.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Понятие о точечных группах симметрии. Основные группы симметрии органических молекул. Ось хиральности. Плоскость хиральности. Спиральная хиральность.

Тема 4. Конфигурация.

лекционное занятие (4 часа(ов)):

Энантиочистые, скалемические образцы и рацемические смеси. Рацемические соединения, конгломераты, твердые растворы. Определение конфигурации, гомо- и гетерохиральность, относительная и абсолютная конфигурация. Конфигурационные ряды, D- и L- , d- и l-, (+), (-) обозначения конфигураций. Определение относительной конфигурации: химическая корреляция, метод квазирацематов, эффект Коттона, аддитивный расчет оптического вращения по Брюстеру, метод Оро. Определение абсолютной конфигурации методом Бийво (анализ интенсивностей аномального рассеяния рентгеновский лучей). Представление о неэмпирических расчетах хироптических характеристик, как методе определения абсолютной конфигурации. Классификация методов контроля энантиомерного состава: интактные и дериватизирующие. Поляриметрия. Единицы количественной оценки энантиомерного состава: оптическая чистота и энантиомерный избыток. Варианты применения хроматографии и ЯМР для контроля энантиомерного состава. Дериватизирующие реагенты. Контроль энантиомерного состава.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Рацемические соединения, конгломераты, твердые растворы. Определение конфигурации, гомо- и гетерохиральность, относительная и абсолютная конфигурация. Конфигурационные ряды, D- и L- , d- и l-, (+), (-) обозначения конфигураций.

Тема 5. Конформационный анализ

лекционное занятие (4 часа(ов)):

Исторические предпосылки возникновения конформационного анализа: постулат Вант Гоффа; гипотезы Бишофа и эксперимент Мидзусимы, дискуссия Байера и Заксе, выводы и доказательства Мора. Роль работ Бартона в становлении современного конформационного анализа. Б.А.Арбузов и конформационный анализ в России и в Казани. Конформеры и конформации. Методы изображения. Барьер внутреннего вращения. Механическая модель молекулы и расчеты по методу молекулярной механики. Потенциальная поверхность, приведение многомерной поверхности к трехмерной поверхности или двумерной кривой. Топология ППЭ и колебательные уровни, безбарьерные переходы и число экспериментально различимых конформаций. Термодинамика конформационного равновесия. Распределение конформеров между конформациями. Примеры влияния внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи, орбитальные взаимодействия) на положение конформационного равновесия. Внутреннее вращение вокруг связей C-C. Стабильные формы циклогексанового кольца. Конформационно-гибкие формы и псевдопревращение. Параметры конформационного равновесия для циклогексана. Аксиальные и экваториальные заместители. 1,3-диаксиальные взаимодействия. Относительная стабильность стероидов и гексапираноз. Конформации четырех и пятичленных циклов. Особенности конформационного анализа циклов большого размера, влияние планарных фрагментов, трансаннулярные взаимодействия. Описание конформационных взаимоотношений в сложных случаях конформационный граф. Топные отношения групп и сторон.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Конформеры и конформации. Методы изображения. Барьер внутреннего вращения. Механическая модель молекулы и расчеты по методу молекулярной механики. Топные отношения групп и сторон.

Тема 6. Современный уровень знаний об электронной структуре химических соединений, основные понятия, термины, определения.

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Современный уровень знаний об электронной структуре химических соединений, основные понятия, термины, определения. Общий квантовохимический подход к получению информации о структуре и реакционной способности химических соединений. Уравнение Шредингера и его модификации. Оператор энергии, его составляющие. Многоэлектронная и одноэлектронная волновые функции. Приближение МО ЛКАО. Базисные наборы. Принципиальные особенности неэмпирических и полуэмпирических расчетов. Учет эффектов электронной корреляции.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Индексы реакционной способности органических соединений и их оценка из данных физических и химических методов, а также расчетных методов разного уровня

Тема 7. Характеристики электронной структуры химических частиц

лекционное занятие (4 часа(ов)):

Характеристики электронной структуры химических частиц : электронная энергия ; орбитальные энергии; граничные МО, их энергия, симметрия, состав, принципы изоэлектронности и изолюбальности; типы химических связей, их свойства; электронная и спиновая плотности, эффективные заряды на атомах (σ -, π -); дипольный момент и поляризуемость частицы в целом, фрагментов в целом, отдельных связей, аддитивность и отклонения от аддитивности; электростатический потенциал; энергии электронных переходов, их интенсивности, характеристики электроновозбужденных состояний, отличия от структуры основного состояния. Основы теории "Атомы в молекулах?", топологические индексы Р.Бейдера. Экспериментальные и теоретические методы изучения электронной структуры.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Расчет и анализ структуры таутомеров методами RHF и B3LYP в газовой фазе.

Тема 8. Теория возмущений в органической химии

лекционное занятие (4 часа(ов)):

Теория возмущений в органической химии, качественный и количественный аспекты. Понятие об одноцентровых, двухцентровых, многоцентровых возмущениях. Рабочие формулы теории возмущений для оценок орбитальных энергий. Стабилизирующие и дестабилизирующие орбитальные взаимодействия. Молекулярно-орбитальный генезис ? ?происхождение? орбиталей CH_3 , CH_2^- , CH^- органических фрагментов от МО малых молекул- AX_3 , AX_2 , AX . ?Стыковка? МО-фрагментов с образованием молекул углеводородов и их функционально замещенных производных. Природа граничных МО в важнейших классах органических соединений. Основные тенденции в изменениях энергии и состава граничных орбиталей функционально замещенных алканов, алкенов, аренов RX при варьировании ключевого атома заместителя X в пределах одной группы и одного периода таблицы Менделеева.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Решение задач на составление МО-диаграмм разных классов органических соединений в рамках теории возмущений

Тема 9. Электронная структура и межмолекулярные взаимодействия

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Электронная структура и межмолекулярные взаимодействия. Неспецифические и специфические ММВ. Природа комплексов с переносом заряда и Н-комплексов. Принцип ЖМКО. Возможности экспериментального изучения и теоретического описания межмолекулярных взаимодействий в настоящее время. Модели сольватации (континуальные, дискретные, комбинированные). Энергетические характеристики и параметры электронного распределения. Визуализация расчетных характеристик (программы AIM). Влияние межмолекулярных взаимодействий на реакционную способность молекул.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Компьютерный расчет сольватационных эффектов в рамках континуальных и дискретных моделей.

Тема 10. Связь между различными характеристиками пространственной и электронной структуры молекул

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Связь между различными характеристиками пространственной и электронной структуры молекул Электронная структура и геометрия жестких (квазижестких) химических частиц ? нейтральных молекул, ионов, радикалов, ион-радикалов, координационных полиэдров; неклассические (орбитальные) структуры и т.п. Концепция отталкивания валентных электронных пар, критические точки лапласиана электронной плотности, диаграммы Уолша. Связь конформационных характеристик структурно-нежестких молекул с параметрами электронной структуры (разные виды сопряжения: π, π -; p, π ; d, π -; n, n -; n, π π взаимодействия; сопряжение ?через связь? и ?через пространство?, трансаннулярные взаимодействия; эффект поля, 1,3- взаимодействия, обобщенный аномальный эффект и т.д.). Стереопределяющая роль граничных молекулярных орбиталей.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Решение задач по установлению тонкой структуры органических соединений с использованием данных различных физических методов исследования и данных квантовохимических расчетов различных уровней

Тема 11. Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры

лекционное занятие (4 часа(ов)):

Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры Связь ?структура ? реакционная способность?, разные уровни анализа и прогнозов. Приближение изолированной молекулы и соответствующие индексы реакционной способности: эффективные заряды на атомах, электростатический потенциал, дипольный момент, поляризуемость; электронная плотность в критических точках химических связей, критические точки лапласиана электронной плотности, теория граничных орбиталей Фукуи, связь характеристик МО с окислительно-восстановительными, нуклеофильно-электрофильными свойствами соединений, регио ? и стереонаправленностью реакционных актов в основном и фотовозбужденном состояниях. Понятие о ВЗМО-, НСМО- и ОЗМО- гене. Приближение реагирующей молекулы и соответствующие индексы реакционной способности: энергии локализации (электрофильной, нуклеофильной, радикальной) и делокализации в реакциях замещения; энергии пара- и орто- локализации в реакции Дильса-Альдера и т.п. Молекулярно-орбитальный подход, правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Гоффмана для ?согласованных? (перициклических) реакций - межмолекулярного циклоприсоединения, электроциклических реакций молекул и ионов, сигматропных перегруппировок. Объяснение с помощью правил сохранения орбитальной симметрии наиболее важных особенностей ?согласованных? реакций (стереоспецифичность, региопредпочтительность, преимущественное направление электронного переноса и влияние на скорость реакции электронных эффектов заместителей, соотношение между активностью и селективностью реагентов, роль вторичных орбитальных взаимодействий и т.д.). Реагирование ?в обход симметрии?. Кинетика конформационных переходов и методы ее исследования. Конформационное равновесие и реакционная способность, уравнение Уинштейна-Холнесса, принцип Кертвина-Гаммета. Реакции, протекающие с участием нуклеофилов как активных реагентов (активность нуклеофилов и субстратов, стереохимия сближения реагентов, регионаправленность реакции - конкуренция между замещением и отщеплением, π -эффект, влияние растворителя, катализатора и т.д.). Реакции, протекающие с участием электрофилов ? электрофильное присоединение к алкенам, электрофильное замещение в ароматическом ядре (производные бензола, пиридин, ароматические гетероциклы). Активность электрофилов и субстратов, регионаправленность реакции, структура интермедиатов (комплексов), стереохимия процесса. МО-аспект металлокомплексного катализа. Стадии одноэлектронного переноса. Металл как ?переключатель симметрии?. Фотохимические реакции.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Решение задач по прогнозам и интерпретации данных о реакционной способности соединений важнейших классов органических соединений на основе знания их электронной и пространственной структуры и учета возможных эффектов среды

4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
3.	Тема 3. Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе.	8	3	Подготовка к дискуссии	20	дискуссия
5.	Тема 5. Конформационный анализ	8	6,7	подготовка к контрольной работе	20	Контрольная работа
11.	Тема 11. Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры	8	15,16	подготовка к контрольной работе	13	Контрольная работа
	Итого				53	

5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- компьютерные презентации лекций;
- круглый стол (case study) по разделу 3 "Симметрия в природе".

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

Тема 1. Предмет стереохимии. Исторический фон и рождение стереохимии.

Тема 2. Способы изображения трехмерных молекул на плоскости.

Тема 3. Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе.

дискуссия , примерные вопросы:

Симметрия, элементы симметрии, симметрия в природе.

Тема 4. Конфигурация.

Тема 5. Конформационный анализ

Контрольная работа , примерные вопросы:

Исторические предпосылки возникновения конформационного анализа: постулат Вант Гоффа; гипотезы Бишофа и эксперимент Мидзусимы, дискуссия Байера и Заксе, выводы и доказательства Мора. Роль работ Бартонна в становлении современного конформационного анализа. Б.А.Арбузов и конформационный анализ в России и в Казани. Конформеры и конформации. Методы изображения. Барьер внутреннего вращения. Механическая модель молекулы и расчеты по методу молекулярной механики. Потенциальная поверхность, приведение многомерной поверхности к трехмерной поверхности или двумерной кривой. Топология ППЭ и колебательные уровни, безбарьерные переходы и число экспериментально различимых конформаций. Термодинамика конформационного равновесия. Распределение конформеров между конформациями. Примеры влияния внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи, орбитальные взаимодействия) на положение конформационного равновесия. Внутреннее вращение вокруг связей С-С. Стабильные формы циклогексанового кольца. Конформационно-гибкие формы и псевдопревращение. Параметры конформационного равновесия для циклогексана. Аксиальные и экваториальные заместители. 1,3-диаксиальные взаимодействия. Относительная стабильность стероидов и гексапираноз. Конформации четырех и пятичленных циклов. Особенности конформационного анализа циклов большого размера, влияние планарных фрагментов, трансаннулярные взаимодействия. Описание конформационных взаимоотношений в сложных случаях конформационный граф. Топные отношения групп и сторон. Конформеры и конформации. Методы изображения. Барьер внутреннего вращения. Механическая модель молекулы и расчеты по методу молекулярной механики. Топные отношения групп и сторон.

Тема 6. Современный уровень знаний об электронной структуре химических соединений, основные понятия, термины, определения.

Тема 7. Характеристики электронной структуры химических частиц

Тема 8. Теория возмущений в органической химии

Тема 9. Электронная структура и межмолекулярные взаимодействия

Тема 10. Связь между различными характеристиками пространственной и электронной структуры молекул

Тема 11. Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры

Контрольная работа , примерные вопросы:

Связь реакционной способности органических соединений с параметрами электронной и пространственной структуры. Связь структура и реакционная способность, разные уровни анализа и прогнозов. Приближение изолированной молекулы и соответствующие индексы реакционной способности: эффективные заряды на атомах, электростатический потенциал, дипольный момент, поляризуемость; электронная плотность в критических точках химических связей, критические точки лапласиана электронной плотности, теория граничных орбиталей Фукуи, связь характеристик МО с окислительно-восстановительными, нуклеофильно-электрофильными свойствами соединений, регио- и стереонаправленностью реакционных актов в основном и фотовозбужденном состояниях. Понятие о ВЗМО-, НСМО- и ОЗМО- гене. Приближение реагирующей молекулы и соответствующие индексы реакционной способности: энергии локализации (электрофильной, нуклеофильной, радикальной) и делокализации в реакциях замещения; энергии пара- и орто- локализации в реакции Дильса-Альдера и т.п. Молекулярно-орбитальный подход, правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Гоффмана для согласованных (перициклических) реакций - межмолекулярного циклоприсоединения, электроциклических реакций молекул и ионов, сигматропных перегруппировок. Объяснение с помощью правил сохранения орбитальной симметрии наиболее важных особенностей согласованных реакций (стереоспецифичность, региопредпочтительность, преимущественное направление электронного переноса и влияние на скорость реакции электронных эффектов заместителей, соотношение между активностью и селективностью реагентов, роль вторичных орбитальных взаимодействий и т.д.). Реагирование в обход симметрии. Кинетика конформационных переходов и методы ее исследования. Конформационное равновесие и реакционная способность, уравнение Уинстейна-Холнесса, принцип Кертвина-Гаммета. Реакции, протекающие с участием нуклеофилов как активных реагентов (активность нуклеофилов и субстратов, стереохимия сближения реагентов, регионаправленность реакции - конкуренция между замещением и отщеплением, влияние растворителя, катализатора и т.д.). Реакции, протекающие с участием электрофилов: электрофильное присоединение к алкенам, электрофильное замещение в ароматическом ядре (производные бензола, пиридин, ароматические гетероциклы). Активность электрофилов и субстратов, регионаправленность реакции, структура интермедиатов (комплексов), стереохимия процесса. МО-аспект металлокомплексного катализа. Стадии одноэлектронного переноса. Металл как переключатель симметрии. Фотохимические реакции.

Итоговая форма контроля

экзамен (в 8 семестре)

Примерные вопросы к экзамену:

1. Изомерия молочных кислот и вывод Вислиценуса. Гипотеза Вант Гоффа и Ле Беля.
2. Спиральная хиральность. Особенность стереоизомерии в соединениях с пяти- и шестикоординированными центрами.
3. Граф как математическая модель связности молекулы, гомоморфные графы. Скалярные и векторные различия между молекулярными объектами: геометрическая изомерия, хиральность и энантиомерия.
4. Определение конфигурации, гомо- и гетерохиральность, относительная и абсолютная конфигурация.
5. Топологически изотопные структуры, топологическая изомерия, статистическая и темплатная стратегия синтеза [n] катенанов. Неплоские графы и топологическая хиральность.
6. Конформеры и конформации. Методы изображения. Барьер внутреннего вращения.
7. Система Кана-Ингольда-Прелога. R,S-номенклатура.
8. Единицы количественной оценки энантиомерного состава: оптическая чистота и энантиомерный избыток. Классификация методов контроля энантиомерного состава: интактные и дериватирующие.
9. Конформации четырех и пятичленных циклов.
10. Конфигурационные ряды, D- и L-, d- и l-, (+), (-) обозначения конфигураций.
11. Механическая модель молекулы и расчеты по методу молекулярной механики.

12. Топологически изотопные структуры, топологическая изомерия, статистическая и темплатная стратегия синтеза [n] катенанов. Неплоские графы и топологическая хиральность.
13. Потенциальная поверхность, приведение многомерной поверхности к трехмерной поверхности или двумерной кривой. Топология ППЭ.
14. Постулат Вант Гоффа; гипотезы Бишофа.
15. Соединения с несколькими хиральными центрами, диастереомеры, эритро- и трео-изомеры. Внутримолекулярная симметрия, мезо-формы.
16. Влияния внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи, орбитальные взаимодействия) на положение конформационного равновесия.
17. Конформационное равновесие и реакционная способность, уравнение Уинштейна-Холнесса, принцип Кертвина-Гаммета.
18. Предмет стереохимии.
19. Стабильные формы циклогексанового кольца. Конформационно-гибкие формы и псевдопревращение. Параметры конформационного равновесия для циклогексана.
20. Конформационный анализ в России и в Казани.
21. Представление о неэмпирических расчетах хироптических характеристик.
22. Псевдохиральные стереогенные центры. Описание относительной конфигурации заместителей в циклических молекулах.

7.1. Основная литература:

1. Сироткин О. С. Эволюция теории химического строения вещества А.М. Бутлерова в унитарную теорию строен. химич. соед. (осн. един. химии): Монография [Электронный ресурс] / О.С. Сироткин. - М.: НИЦ ИНФРА-М, 2013 - 247с.: 60x88 1/16. - (Научная мысль). Режим доступа: <http://znanium.com/bookread.php?book=420415>
2. Введение в хемоинформатику : учебное пособие / Ч. 2: Химические базы данных/ Т. И. Маджидов, И. И. Баскин, А. А. Варнек .? Казан. федер. ун-т .? Казань : [Издательство Казанского университета], 2015 .? 185 с.
3. Введение в хемоинформатику : учебное пособие / Ч. 3: Моделирование 'структура-свойство' / И. И. Баскин, Т. И. Маджидов, А. А. Варнек ; Казан федер. ун-т .? Казань : [Издательство Казанского университета], 2015 .? 302 с.
4. Современные физико-химические методы исследования в органической химии : учебно-методическое пособие к спецпрактикуму по физическим и физико-химическим методам исследования / Казан. федер. ун-т, Хим. ин-т им. А. М. Бутлерова ; [авт.-сост.: к.х.н. В. А. Бурилов и др.] .? Казань : [Казанский университет], 2014 .? 131 с.

7.2. Дополнительная литература:

1. Стойков И.И., Евтюгин Г.А. Основы нанотехнологии и нанохимии: учебное пособие. Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета. - 2010. - 237 с.
2. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва URSS [ЛИБРОКОМ, 2013. 589 с.
3. Халл, М. Нанотехнологии и экология: риски, нормативно-правовое регулирование и управление / М. Халл, Д. Боумен ; пер. с англ. В.Н. Егорова, Е.В. Гуляевой .? Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 .? 344 с.
3. Халл, М. Нанотехнологии и экология: риски, нормативно-правовое регулирование и управление [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М. Халл, Д. Боумен. ? Электрон. дан. ? Москва : Издательство 'Лаборатория знаний', 2015. ? 347 с. ? Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/70723>. ? Загл. с экрана..
5. Бакстон, Ш. Введение в стереохимию органических соединений [Текст] : от метана до макромолекул / Ш. Бакстон, С. Робертс : Учебное издание ; перевод с англ. В. М. Демьянович. - М. : Мир, 2005. - 311 с.

6.Чмутова, Г.А. Учебно-методическое пособие по курсу 'Строение вещества' / Г. А. Чмутова, А. Р. Курбангалиева, М. А. Казымова ; Казан. гос. ун-т, Хим. ин-т им. А. М. Бутлерова .? Казань : Казанский государственный университет, 2009 .? ; 21.Ч. 1 .? 2009 .? 35 с.

7.Чмутова Г. А., Курбангалиева А. Р., Казымова М. А. Учебно-методическое пособие по курсу 'Строение вещества'. Часть 1. [Электронный ресурс], 2009.

(Для студентов химического факультета) Режим доступа:

http://kpfu.ru/docs/F1271711730/Structure_substance_2009.pdf

8.Чмутова, Г.А. Аспекты связи 'Строение - реакционная способность': учебное пособие / Г. А. Чмутова; Казан. (Приволж.) федер. ун-т, Хим. ин-т.?Казань: [Казанский (Приволжский) федеральный университет], 2010.?93 с.:

7.3. Интернет-ресурсы:

Dr. Richard F.W. Bader. An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules. - <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/intro.html#Top>

Ruud Visser, Atoms in Molecules -

http://dept.astro.lsa.umich.edu/~visserr/files/Atoms_in_Molecules.pdf

Theory of Atoms in Molecules - http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0.html

Лекции по квантовой механике и квантовой химии, Уфимское квантовохимическое общество, виртуальная квантовохимическая лаборатория, 2013 - <http://www.qchem.ru/lectures>

Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура органических соединений. - <http://lesqm.wl.dvfu.ru/files/manuals>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Электронная и пространственная структура органических соединений" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Компьютерный класс, представляющий собой рабочее место преподавателя и не менее 15 рабочих мест студентов, включающих компьютерный стол, стул, персональный компьютер, лицензионное программное обеспечение. Каждый компьютер имеет широкополосный доступ в сеть Интернет. Все компьютеры подключены к корпоративной компьютерной сети КФУ и находятся в едином домене.

Компьютерный проектор.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 04.05.01 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Органическая химия .

Автор(ы):

Стойков И.И. _____

Чмутова Г.А. _____

"__" _____ 201__ г.

Рецензент(ы):

Галкин В.И. _____

"__" _____ 201__ г.