

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



**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор  
по образовательной деятельности КФУ  
Проф. Минзарипов Р.Г.

\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Программа дисциплины**

Методы количественного изучения взаимосвязи между строением и реакционной способностью СЗ.ДВ.2

Специальность: 020201.65 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Химия высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Квалификация выпускника:

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Салин А.В.

**Рецензент(ы):**

Галкин В.И.

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Галкин В. И.

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

Казань  
2013

## 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) старший преподаватель, к.н. Салин А.В. Кафедра высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химический институт им. А.М. Бутлерова, Alexey.Salin@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины "Методы установления количественной взаимосвязи между строением и реакционной способностью молекул" являются ознакомление учащихся с теоретическими основами и прикладными аспектами применения различных методов изучения реакционной способности и механизмов реакций органических и элементоорганических соединений, а также установления и анализа количественных взаимосвязей между строением и реакционной способностью молекул.

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

Данная учебная дисциплина включена в раздел "СЗ.ДВ.2 Профессиональный" основной образовательной программы 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 8 семестр.

Дисциплина "Методы установления количественной взаимосвязи между строением и реакционной способностью молекул" относится к профессиональному циклу СЗ. В данном курсе представлены как теоретические основы, так и прикладные аспекты применения различных методов изучения реакционной способности и механизмов реакций органических и элементоорганических соединений (химическая термодинамика и химическая кинетика, роль интермедиатов и растворителей и т.д.), а также установления и анализа количественных взаимосвязей между строением и реакционной способностью молекул (корреляционный анализ, эффекты заместителей и их количественные модели). Для освоения дисциплины необходимо знание теоретических основ органической и элементоорганической химии.

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

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

| Шифр компетенции                       | Расшифровка приобретаемой компетенции   |
|--|---|
| ПК-1<br>(профессиональные компетенции) | понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности; |

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

теоретические основы и методологию изучения механизмов органических и элементоорганических реакций, а также реакционной способности участвующих в них реагентов.

2. должен уметь:

на качественном и количественном уровне интерпретировать реакционную способность молекул на основе законов химической термодинамики и химической кинетики.

3. должен владеть:

основными понятиями, а также теорией и практикой применения современных математических методов количественной органической химии, лежащих в основе количественного анализа взаимосвязи между строением и реакционной способностью молекул (корреляционный и регрессионный анализ, эмпирические и теоретические методы количественной оценки электронных и пространственных эффектов заместителей).

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных(ые) единиц(ы) 108 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<br>Дисциплины/<br>Модуля   | Семестр | Неделя<br>семестра | Виды и часы<br>аудиторной работы,<br>их трудоемкость<br>(в часах) |                         |                        | Текущие формы<br>контроля |
|----|---|---------|--------------------|---|-------------------------|------------------------|---------------------------|
|    |   |         |                    | Лекции  | Практические<br>занятия | Лабораторные<br>работы |                           |
| 1. | Тема 1. Общие понятия количественной органической химии.  | 8       | 1                  | 4   | 0                       | 0                      |                           |
| 2. | Тема 2. История развития количественных подходов к оценке реакционной способности.                          | 8       | 2                  | 4   | 0                       | 0                      | устный опрос              |
| 3. | Тема 3. Механизмы влияния заместителя на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты. | 8       | 3                  | 4   | 0                       | 0                      |                           |
| 4. | Тема 4. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций.                                    | 8       | 4                  | 4   | 0                       | 0                      | устный опрос              |
| 5. | Тема 5. Химическая кинетика и ее связь с механизмом реакций.  | 8       | 5                  | 4   | 0                       | 0                      |                           |
| 6. | Тема 6. Основные понятия химической кинетики.   | 8       | 6                  | 4   | 0                       | 0                      | устный опрос              |

| N   | Раздел<br>Дисциплины/<br>Модуля   | Семестр | Неделя<br>семестра | Виды и часы<br>аудиторной работы,<br>их трудоемкость<br>(в часах) |                         |                        | Текущие формы<br>контроля |
|-----|---|---------|--------------------|---|-------------------------|------------------------|---------------------------|
|     |   |         |                    | Лекции  | Практические<br>занятия | Лабораторные<br>работы |                           |
| 7.  | Тема 7.<br>Корреляционный<br>анализ в органической<br>и<br>элементоорганической<br>химии.                     | 8       | 7                  | 4   | 0                       | 0                      |                           |
| 8.  | Тема 8. Принцип<br>линейности свободных<br>энергий.   | 8       | 8-9                | 4   | 0                       | 0                      | устный опрос              |
| 9.  | Тема 9.<br>Количественные<br>методы оценки<br>электронных и<br>пространственных<br>эффектов<br>заместителей.  | 8       | 10                 | 4   | 0                       | 0                      |                           |
| 10. | Тема 10.<br>Неэмпирические<br>методы оценки<br>электронных и<br>пространственных<br>эффектов<br>заместителей. | 8       | 11                 | 6   | 0                       | 0                      | устный опрос              |
|     | Тема . Итоговая<br>форма контроля   | 8       |                    | 0   | 0                       | 0                      | экзамен                   |
|     | Итого   |         |                    | 42  | 0                       | 0                      |                           |

#### 4.2 Содержание дисциплины

##### Тема 1. Общие понятия количественной органической химии.

###### *лекционное занятие (4 часа(ов)):*

Общие понятия количественной органической химии. Химическая термодинамика и химическая кинетика, их основные количественные параметры.

##### Тема 2. История развития количественных подходов к оценке реакционной способности.

###### *лекционное занятие (4 часа(ов)):*

Механизмы влияния заместителя на реакционный центр. Индуктивный эффект. Резонансный эффект. Стерический эффект. Эффект сверхсопряжения.

##### Тема 3. Механизмы влияния заместителя на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты.

###### *лекционное занятие (4 часа(ов)):*

История развития количественных подходов к оценке реакционной способности: подходы и уравнения Дерика, Бренстеда, Гаммета.

##### Тема 4. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций.

###### *лекционное занятие (4 часа(ов)):*

Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций. Основные понятия: путь реакции, механизм реакции, элементарная стадия, лимитирующая стадия, интермедиаты. Последовательность и методы экспериментального изучения механизмов реакций в цепочке: продукты - интермедиаты - химическая кинетика - влияние заместителя и растворителя - корреляционный анализ.

#### **Тема 5. Химическая кинетика и ее связь с механизмом реакций.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Химическая кинетика и ее связь с механизмом реакций. Цели и задачи химической кинетики. Химическая кинетика - один из наиболее эффективных методов изучения реакционной способности и механизмов реакций.

#### **Тема 6. Основные понятия химической кинетики.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Основные понятия химической кинетики, кинетические теории. Порядок и молекулярность реакции, константа скорости. Экспериментальные методы кинетических исследований. Связь кинетических параметров с механизмом реакции. Активационные параметры и их роль в анализе механизма реакции. Принцип Бэлла-Эванса-Поляни. Постулат Хэммонда. Изокинетическая зависимость, критерий Лефлера.

#### **Тема 7. Корреляционный анализ в органической и элементоорганической химии.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Корреляционный анализ в органической и элементоорганической химии. Основные понятия корреляционного анализа: заместитель и реакционный центр, реакционная серия. Механизмы передачи электронного и пространственного влияния заместителей на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты.

#### **Тема 8. Принцип линейности свободных энергий.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Принцип линейности свободных энергий. Количественная оценка эффектов заместителей. Уравнение Гаммета. Уравнение Тафта. Константа заместителя и константа реакции, их связь с механизмом реакции. Множественность шкал количественной оценки различных эффектов заместителей. Их недостатки и преимущества. Одно-, двух- и многопараметровые корреляционные зависимости. Коэффициент корреляции и другие статистические параметры, характеризующие их качество. Необходимые требования для обеспечения корректного использования аппарата корреляционного анализа. Методы математической статистики в построении и анализе корреляционных уравнений. Физический смысл корреляционных уравнений, математические и методологические проблемы корреляционного анализа. Другие статистические методы изучения и анализа реакционной способности. Система C>8AЯ.

#### **Тема 9. Количественные методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.**

##### **лекционное занятие (4 часа(ов)):**

Количественные методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей. Эмпирические методы на основе экспериментальных "стандартных" реакционных серий. Недостатки эмпирических методов.

#### **Тема 10. Неэмпирические методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.**

##### **лекционное занятие (6 часа(ов)):**

Неэмпирические методы: топологические, квантовохимические. Их достоинства и недостатки. Моделирование эффектов заместителей - важнейшая современная тенденция в развитии корреляционного анализа. Модели индуктивного и стерического эффектов, их применение в корреляционном анализе и возможности при изучении механизмов реакций и тонких аспектов реакционной способности молекул (динамической стереохимии, структуры активированного комплекса и т.д.).

### **4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)**

| №   | Раздел Дисциплины   | Семестр | Неделя семестра | Виды самостоятельной работы студентов | Трудоемкость (в часах) | Формы контроля самостоятельной работы |
|-----|---|---------|-----------------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| 2.  | Тема 2. История развития количественных подходов к оценке реакционной способности.          | 8       | 2               | подготовка к устному опросу           | 6                      | устный опрос                          |
| 4.  | Тема 4. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций.                    | 8       | 4               | подготовка к устному опросу           | 6                      | устный опрос                          |
| 6.  | Тема 6. Основные понятия химической кинетики.   | 8       | 6               | подготовка к устному опросу           | 6                      | устный опрос                          |
| 8.  | Тема 8. Принцип линейности свободных энергий.   | 8       | 8-9             | подготовка к устному опросу           | 6                      | устный опрос                          |
| 10. | Тема 10. Неэмпирические методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей. | 8       | 11              | подготовка к устному опросу           | 6                      | устный опрос                          |
|     | Итого   |         |                 |                                       | 30                     |                                       |

## 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

Дисциплина "Методы установления количественной взаимосвязи между строением и реакционной способностью молекул" преподается в форме лекционных занятий и самостоятельной работы студентов. Лекционные занятия по указанной дисциплине сопровождаются компьютерными презентациями. На лекционных занятиях предусмотрено использование соответствующих компьютерных программ для демонстрации алгоритма применения одно- и многопараметрового корреляционного и регрессионного анализа в процессе обработки экспериментальных данных, для расчета геометрических параметров молекулы. Общий объем занятий в интерактивной форме составляет 14 часов.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Общие понятия количественной органической химии. Химическая термодинамика и химическая кинетика, их основные количественные параметры. Механизмы влияния заместителя на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты
2. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций. Основные понятия: путь реакции, механизм реакции, элементарная стадия, лимитирующая стадия, интермедиаты. Последовательность и методы экспериментального изучения механизмов реакций в цепочке: продукты - интермедиаты - химическая кинетика - влияние заместителя и растворителя - корреляционный анализ.
3. Химическая кинетика и ее связь с механизмом реакции. Цели и задачи химической кинетики. Химическая кинетика - один из наиболее эффективных методов изучения реакционной способности и механизмов реакций. Основные понятия химической кинетики, кинетические теории. Порядок и молекулярность реакции, константа скорости.
4. Экспериментальные методы кинетических исследований. Связь кинетических параметров с механизмом реакции. Активационные параметры и их роль в анализе механизма реакции.

5. Корреляционный анализ в органической и элементоорганической химии. Основные понятия корреляционного анализа: заместитель и реакционный центр, реакционная серия. Механизмы передачи электронного и пространственного влияния заместителей на реакционный центр: индуктивный резонансный и стерический эффекты. Количественная оценка эффектов заместителей. Уравнение Гаммета. Уравнение Тафта. Константа заместителя и константа реакции, их связь с механизмом реакции.

6. Количественные методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей. Эмпирические методы на основе экспериментальных "стандартных" реакционных серий. Недостатки эмпирических методов. Теоретическое моделирование эффектов заместителей - важнейшая современная тенденция в развитии корреляционного анализа.

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

**Тема 1. Общие понятия количественной органической химии.**

**Тема 2. История развития количественных подходов к оценке реакционной способности.**

устный опрос , примерные вопросы:

Контроль усвоения лекционного материала в форме обсуждения вопросов: понятие заместителя и реакционного центра в количественной органической химии, подходы и уравнения Дерика, Бренстеда, Гаммета к оценке реакционной способности

**Тема 3. Механизмы влияния заместителя на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты.**

**Тема 4. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций.**

устный опрос , примерные вопросы:

Контроль усвоения лекционного материала в форме обсуждения вопросов: последовательность и методы экспериментального изучения механизмов реакций в цепочке "продукты - интермедиаты - химическая кинетика - влияние заместителя и растворителя - корреляционный анализ"

**Тема 5. Химическая кинетика и ее связь с механизмом реакций.**

**Тема 6. Основные понятия химической кинетики.**

устный опрос , примерные вопросы:

Контроль усвоения лекционного материала в форме обсуждения вопросов: 1. Путь реакции, механизм реакции, элементарная стадия, лимитирующая стадия, интермедиаты 2. Связь кинетических параметров с механизмом реакции. Активационные параметры и их роль в анализе механизма реакции. 3. Принцип Бэлла-Эванса-Поляни. 4. Постулат Хэммонда.

**Тема 7. Корреляционный анализ в органической и элементоорганической химии.**

**Тема 8. Принцип линейности свободных энергий.**

устный опрос , примерные вопросы:

Контроль усвоения лекционного материала в форме обсуждения вопросов: 1. Изокинетическая зависимость, критерий Леффлера. 2. Количественная оценка эффектов заместителей. Уравнение Гаммета. Уравнение Тафта. 3. Физический смысл корреляционных уравнений, математические и методологические проблемы корреляционного анализа.

**Тема 9. Количественные методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.**

**Тема 10. Неэмпирические методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.**

устный опрос , примерные вопросы:



Предзачетный контроль усвоения лекционного материала в форме обсуждения вопросов: 1. Модели индуктивного и стерического эффектов, их применение в корреляционном анализе и возможности при изучении механизмов реакций и тонких аспектов реакционной способности молекул 2. Эмпирические и неэмпирические методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.

### **Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к экзамену:

1. Химическая термодинамика и химическая кинетика, их основные количественные параметры.
2. Модель фронтального стерического эффекта.
3. Механизмы влияния заместителя на реакционный центр: индуктивный, резонансный и стерический эффекты.
4. Цели и задачи химической кинетики. Основные понятия: порядок реакции и ее молекулярность.
5. История развития количественных подходов к оценке реакционной способности: подходы и уравнения Дерика, Бренстеда, Гаммета.
6. Экспериментальные методы кинетических исследований.
7. Цель и общая методология изучения механизмов химических реакций.
8. Основные понятия химической кинетики: путь реакции, механизм реакции, элементарная стадия, лимитирующая стадия, интермедиаты.
9. Основные понятия корреляционного анализа: заместитель и реакционный центр, реакционная серия. Уравнение Гаммета. Уравнение Тафта.
10. Активационные параметры и их роль в анализе механизма реакции. Принцип Бэлла-Эванса-Поляни. Постулат Хэммонда. Изокинетическая зависимость, критерий Лефлера.
11. Количественные методы оценки электронных и пространственных эффектов заместителей.

#### **7.1. Основная литература:**

1. Francis A. Carey, Richard J. Sundberg Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and mechanisms. 5th ed. - Springer, 2007 - 1199 p.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Изд. "Экзамен", 2006. - 416 с.
3. Бадаев Ф.З. Кинетика химических реакций. - М.: Изд. МГИУ, 2007. - 67 с.

#### **7.2. Дополнительная литература:**

1. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. Стерический эффект: проблема количественной оценки и проявление в реакционной способности элементоорганических соединений (обзор) II Успехи химии.- 1991.- Т.60, вып.8.-С.1617-1641.
2. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе (обзор) II Успехи химии.- 1996.- Т.65, Вып.8.-С.695-711.
3. Саяхов Р.Д., Седых А.Е., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Новые возможности применения модели фронтального стерического эффекта. IV. Оптимизация структуры молекул // Ж. орг. химии, -1999,-т. 35, вып. 5,- с. 691- 695.
4. Galkin V.I. Inductive substituent effects (обзор) II J. Phys. Org.Chem.- 1999.- V.12,N4.-P.283-288.

5. Exner O., Charton M., Galkin V. The inductive effect - the present position // J.Phys. Org.Chem.- 1999.- V.12, N4.- P.289.
6. Galkin. V.I., Cherkasov A.R., Cherkasov R.A. "Inductive" electronegativity scale // Journal of Mol. Struct. (Theochem). -2000.- V.489, N 1. - P. 43-46.
7. Galkin V.I., Cherkasov A.R., Cherkasov R.A. Modelling of substituents electronic and steric effects for effective analysis of organoelement and organophosphorus reactivity // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem. 1999. Vol. 144-146.- P.329-332.
8. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы, структура (в 4-х томах). М.: Мир, 1987.

### **7.3. Интернет-ресурсы:**

видео-лекции по реакционной способности органических соединений - [www.academicearth.org](http://www.academicearth.org)  
именные реакции в органической химии - [www.organic-chemistry.org/namereactions/](http://www.organic-chemistry.org/namereactions/)  
новые реакции в органической химии - [newreactions.wordpress.com](http://newreactions.wordpress.com)  
сайт лаборатории изучения механизмов реакций - [limor1.nioch.nsc.ru](http://limor1.nioch.nsc.ru)  
форум по обсуждению механизмов химических реакций -  
[www.khanacademy.org/science/organic-chemistry/alkenes-alkynes/alkene-reactions/v/introduction-to-react](http://www.khanacademy.org/science/organic-chemistry/alkenes-alkynes/alkene-reactions/v/introduction-to-react)

### **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану**

Освоение дисциплины "Методы количественного изучения взаимосвязи между строением и реакционной способностью" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 020201.65 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Химия высокомолекулярных и элементоорганических соединений .

Автор(ы):

Салин А.В. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Галкин В.И. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.