

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. А. М. ГОРЬКОГО

**СТРУКТУРА  
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Программа специальной дисциплины

Направление 020100 «Химия»  
Специальность 020101 «Химия»



Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2006

Программа подготовлена  
кафедрой органической химии

Утверждено  
учебно-методической комиссией  
химического факультета  
6 декабря 2004 г.

Составитель Б. И. Усачев

## I. ВВЕДЕНИЕ

Способность органических соединений вступать в те или иные химические реакции с разной скоростью и с различным химическим результатом позволяет планировать многостадийные синтезы важнейших классов органических соединений. Основные факторы, определяющие реакционную способность соединений, называют структурными факторами, которые подразделяются на электронные и пространственные эффекты. Оценить электронные и пространственные эффекты можно как качественно, основываясь на знаниях о свойствах структурных фрагментов молекул, так и количественно, используя существующее программное обеспечение для теоретического предсказания ряда важнейших свойств изучаемых молекул.

Цель курса – приобретение студентами углубленных знаний в области влияния структурных факторов на поведение реагирующих систем, формирование ясных представлений об особенностях механизмов протекающих реакций.

### *Задачи курса*

1. Сформировать полноценные представления о реакционной способности как о понятии, определенным образом зависящем от ряда структурных факторов.

2. Дать возможность с большой степенью вероятности предсказывать тип реакции, которая будет протекать для данной пары реагирующих молекул и определять реакционные центры во взаимодействующих частицах.

3. Получить знания о природе электронных и пространственных эффектов во всем разнообразии.

*Место курса в системе высшего профессионального образования.*  
Изучение материала данного спецкурса будет более эффективным после прослушивания общих курсов «Органическая химия», «Стро-

ение молекул», «Физические методы исследования». Данный спецкурс будет полезным для усвоения дисциплины «Теоретические основы органической химии».

Курс впервые предложен в качестве тематически целостного материала, необходимого при формировании знаний о сущности понятия «реакционная способность» и ее взаимосвязи со структурными факторами – электронными и пространственными эффектами, присущими каждой взаимодействующей паре молекул.

Курс состоит из 9 разделов, где подробно излагаются основные способы описания реагирующей системы.

## II. СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

### Тема 1. Описание реагирующей системы через поверхность потенциальной энергии (ППЭ)

1.1. ППЭ, срез ППЭ вдоль координаты реакции; особые точки на ППЭ; стабильное, нестабильное и метастабильное состояния. Приближение Борна – Оппенгеймера: равновесная и возбужденная ядерные структуры. Уравнения Эйринга и Аррениуса.

1.2. Элементарный акт химической реакции. Описание с помощью ППЭ одностадийных и многостадийных реакций. Примеры одностадийных и многостадийных реакций, их особенности. Связь строения переходного состояния с основными состояниями: поступат Хэммонда и его использование для объяснения преимущественного направления реакции и региоселективности.

### Тема 2. Атом и образование химической связи

2.1. Ковалентные, атомные и ионные радиусы. Принцип неопределенностей Гейзенberга, определение атомной орбитали. Функция радиального распределения и определение радиуса атомной орбитали через ее максимум.

2.2. Определение длины связи как равновесного расстояния между ядрами. Зависимость ковалентного радиуса от типа атома. Влияние заряда на ковалентный радиус. Влияние электронного окружения на длину связи и реакционную способность. Длины кратных связей в органических молекулах.

2.3. Основные характеристики химической связи. Полярность и электроотрицательность. Корреляция свойств изолированных атомов с тенденциями химического поведения атомных групп. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Электрический дипольный момент химической связи.

2.4. Взаимосвязь длины связи и ее полярности: уравнение Шумахера – Стивенсона. Взаимосвязь длины связи с энергией ее гомолитической диссоциации: уравнение Хаггинса. Электроотрицательность по Полингу; работы Малликена, Сандерсена, Оллреда, Рохова и особенности различных подходов к описанию электроотрицательности. Достоинства и недостатки метода Полинга.

### Тема 3. Предреакционное взаимодействие органических молекул

3.1. Силы Ван-дер-Ваальса: ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия (силы Къезома, Дебая и Лондона).

3.2. Понятие поляризуемости и его влияние на силу Ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

### Тема 4. Факторы, определяющие ход реакций

4.1. Взаимодействие зарядов, орбитальное соответствие, пространственное взаимодействие. Уравнение Клопмана в описании орбитального и зарядового взаимодействия. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Принцип Пирсона и его следствия.

4.2. Абсолютная жесткость как мера устойчивости системы, количественное описание жесткости по Парру и Пирсону через потенциал ионизации, сродство к электрону и через энергию гравицационных орбиталей.

### Тема 5. Индексы реакционной способности в описании реагирующих систем

5.1. Абсолютная мягкость и ее изменение в зависимости от особенностей строения субстрата. Функции Фукуи. Определение Парра и Янга для конденсированных функций Фукуи. Различные типы функций Фукуи и их расчет через разную заселенность молекулярных систем. Контуры карты функций Фукуи. Локальная мягкость как важнейший критерий для описания реакционной

способности отдельных положений и региона направленности реакций. Зависимость локальной мягкости от конформационного состояния. Изучение электрофильных, нуклеофильных и радикальных реакций с использованием понятия локальной мягкости.

5.2. Молекулярный электростатический потенциал и его использование в качестве индекса реакционной способности жестких систем. Изоповерхности электростатического потенциала.

5.3. Введение в теорию функционала плотности: описание реагирующей системы как возмущение энергетических уровней субстрата под действием внешнего потенциала реагента.

5.4. Использование индексов реакционной способности для описания реакционных положений в нуклеиновых основаниях, молекулах ДНК и РНК.

## Тема 6. Классификация реакций по механизмам

6.1. Одностадийные безинтермедиатные реакции, протекающие через единственное переходное состояние: реакции  $S_N2$ ,  $E2$ ,  $S_H2$ ,periциклические реакции.

6.2. Многостадийные интермедиатные реакции: реакции  $S_N1$ ,  $E1$ ,  $AE$ ,  $S_{E2}Ar$ ,  $S_{N2}Ar$ , реакции фрагментации.

6.3. Реакции с участием частиц в возбужденных состояниях. Фотохимические реакции: интеркомбинационная конверсия, люминесценция.

## Тема 7. Классификация реакционных частиц

7.1. Электрофильные частицы: стабилизированные и нестабилизированные карбкатионы и электронодефицитные атомы.

7.2. Нуклеофильные частицы: понятие нуклеофильности и шкалы нуклеофильности. Типы нуклеофилов. Амбидентные нуклеофилы, особенности их реакционной способности. Пи-донорная способность гетероатомов в амбидентных нуклеофилах и других сопряженных нуклеофильных частицах и ее количественное описание с использованием одноэлектронного Гамильтониана и аппроксимации Вольфсберга – Гельмгольца.

7.3. Свободные радикалы и описание их реакционной способности. Распределение спиновой заселенности. Устойчивые и неус-

тойчивые свободные радикалы. Бирадикалы. Реакции с переносом туннельного электрона.

7.4. Карбены и топологически родственные им частицы. Синглетное и триплетное состояния карбенов. Влияние состояния карбена на химический результат.

7.5. Диены и диенофилы, их орбитальное строение. Прямой и обращенный диеновый синтез. Влияние заместителей на энергию граничных орбиталей в диенах и диенофилах.

7.6. Ион-радикалы. Устойчивость ион-радикалов. Особенности реакций, протекающих через образование ион-радикальных частиц. Явление внутримолекулярного переноса электрона.

7.7. Арины. Особенности строения ариновой тройной связи и ее описание. Важнейшие реакции с участием аринов.

## Тема 8. Теория возмущения и орбитальная симметрия

8.1. Энергетика различных типов перекрывания атомных и молекулярных орбиталей.

8.2. Изучение разнообразных превращений с помощью принципов орбитальной симметрии.

8.3. Диаграммы Уолша и анализ кинетики возможных реакций.

8.4. Связь теории возмущения и орбитальной симметрии с теорией ЖМКО.

## Тема 9. Конформационный анализ

9.1. Зависимость потенциальной энергии системы от торсионного угла и предсказание стереохимического результата. Иерархия заслоненных взаимодействий. Понятие конформеров и их классификация. Торсионные эффекты и их влияние на переходные состояния.

9.2. Классификация конформеров в циклах. Влияние неподеленной пары электронов гетероатома в гетероциклах на устойчивость конформеров. Конформационный анализ аллильных систем и карбкатионных центров, связанных с малыми циклами.

9.3. Влияние внутримолекулярной водородной связи и координации по иону металла на устойчивость конформеров.

## Темы семинарских занятий

1. Теория жестких и мягких кислот и оснований в органической химии.
2. Индексы реакционной способности.
3. Механизмы реакций.
4. Свойства реакционных частиц.
5. Конформационный анализ.

## Примерные контрольные задания для самостоятельной работы

1. Определить, в каком ряду будет возрастать скорость реакции электрофильного замещения  $\text{Ph-X} + \text{Me-Y} \rightarrow \text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ , если значения абсолютной мягкости для фенола и толуола равны соответственно 0.066 и 0.105, а для нитрометана и фторметана – 0.090 и 0.061.
2. Рассчитать значения конденсированных функций Фукуи для *ортото*-, *мета*- и *пара*-положений в молекуле этилбензоата и определить, какое из положений наиболее склонно к электрофильной атаке.
3. Определить возможные продукты взаимодействия окиси стирола и 2-аминоэтанола.

## Примерные вопросы к зачету

1. Значения каких величин необходимо знать, чтобы рассчитать локальную электрофильтность: а) электроотрицательность и длины связей; б) потенциал ионизации и сродство к электрону; в) молекулярный электростатический потенциал?
2. Как будет меняться значение локальной жесткости атомов углерода в *транс*-2,4-пентадиеновой кислоте?
3. Определить возможные продукты взаимодействия атомарного кислорода и углерода с *транс*-бутеном-2.

## III. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСОВ КУРСА ПО ТЕМАМ И ВИДАМ РАБОТ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, ч			
		Аудиторные занятия		Самостоя- тельная работа	Итого по темам
		Лекции	Практи- ческие		
1	Описание реагирующей системы через поверхность потенциальной энергии (ППЭ)	2	1	1	4
2	Атом и образование химической связи	2	1	1	4
3	Предреакционное взаимодействие органических молекул	2	1	1	4
4	Факторы, определяющие ход реакций	2	1	1	4
5	Индексы реакционной способности в описании реагирующих систем	4	1	1	6
6	Классификация реакций по механизмам	2	1	1	4
7	Классификация реакционных частиц	2	1	1	4
8	Теория возмущения и орбитальная симметрия	2	1	1	4
9	Конформационный анализ	2	2	1	5
<i>Всего</i>		<i>20</i>	<i>10</i>	<i>9</i>	<i>39</i>

## IV. ФОРМА ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ

Зачет в 8-м семестре.

## V. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КУРСА

### Литература

*Доменикано А., Харгиттаи И.* Молекулярные структуры. М., 1997.

*Днепровский А. С., Темникова Т. И.* Теоретические основы органической химии. Л., 1991.

*Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии: В 2 т. М., 1981. Т. 1.

*Ласло П.* Логика органического синтеза: В 2 т. М., 1998. Т. 1.

*Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1976.

*Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971.

Учебное издание

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Программа специальной дисциплины

Составитель  
Усачев Борис Иванович

Редактор и корректор М. А. Овочкина  
Компьютерная верстка Ю. В. Нартова

Оригинал-макет подготовлен  
редакционно-издательским отделом университета

План выпуска 2006 г., поз. 23. Подписано в печать 06.04.2006.

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.

Уч.-изд. л. 0,53. Усл. печ. л. 0,7. Тираж 30 экз. Заказ .

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.