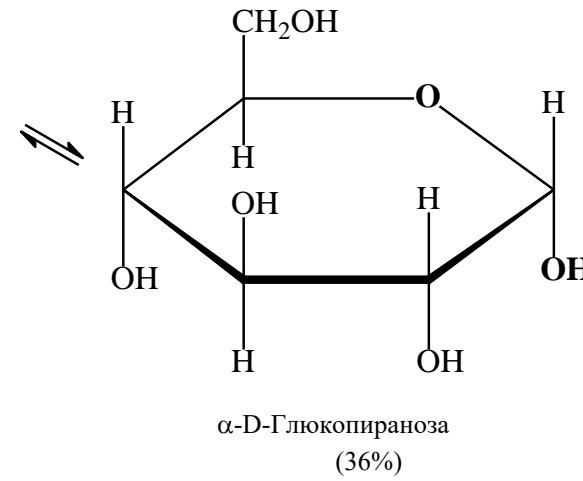
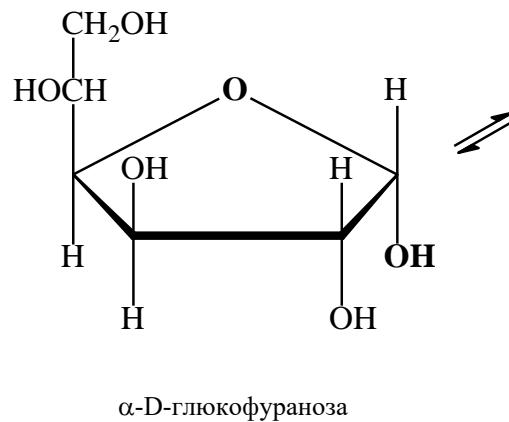
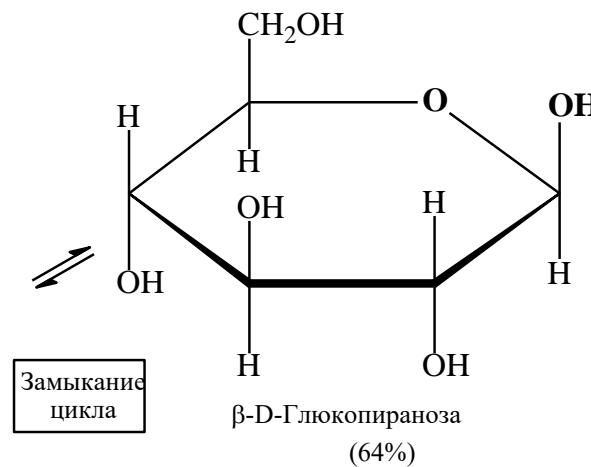
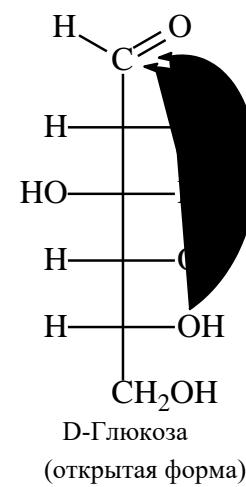
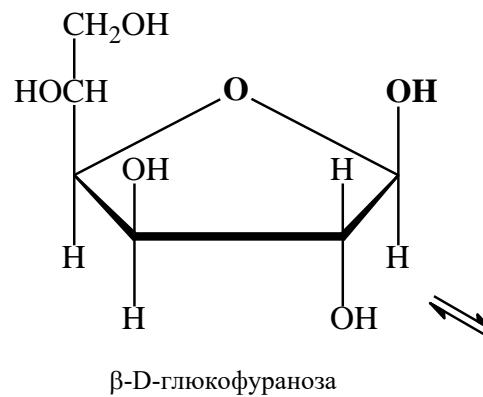


Важнейшие понятия органической химии, обсужденные на первой лекции по ОХ

- 1. Что изучает органическая химия? Какие соединения являются органическими соединениями?**
- 2. Две фундаментальных проблемы органической химии**
- 3. Органические соединения вокруг нас и внутри нас. Как органы чувств используют органические молекулы?*
- 4. Половые феромоны насекомых и животных.*
- 5. Мужские и женские половые гормоны. Их роль (формулы учить не надо!)**
- 6. Токсичные вещества вокруг нас.*
- 7. Типы изомерии. Стереоизомеры (что такое энантиомеры, диастереомеры?) Таутомерия (Кольчато-цепная таутомерия на примере глюкозы).**
- 8. Типы химических связей в органических соединениях. Валентные состояния атома углерода.**
- 9. Важнейшие классы органических соединений**

МОНОСАХАРИДЫ. Таутомерия, мутаротация, аномеры.



Что будет во второй лекции?

1. Кратко о химии алканов. Конформеры алканов. Особенности реакционной способности алканов. Применение алканов лаборатории и в промышленности. Алканы в природе.
2. Непредельные углеводороды (алкены, алкины). Особенности их реакционной способности
3. Понятие о нуклеофилах и электрофилах. Базовые представления о реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду.
4. Особенности реакционной способности металлоорганических соединений.
5. Ароматические соединения. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Антиароматичность.
6. О «революции» в органической химии. Важнейшие направления развития ОХ в начале XXI века.

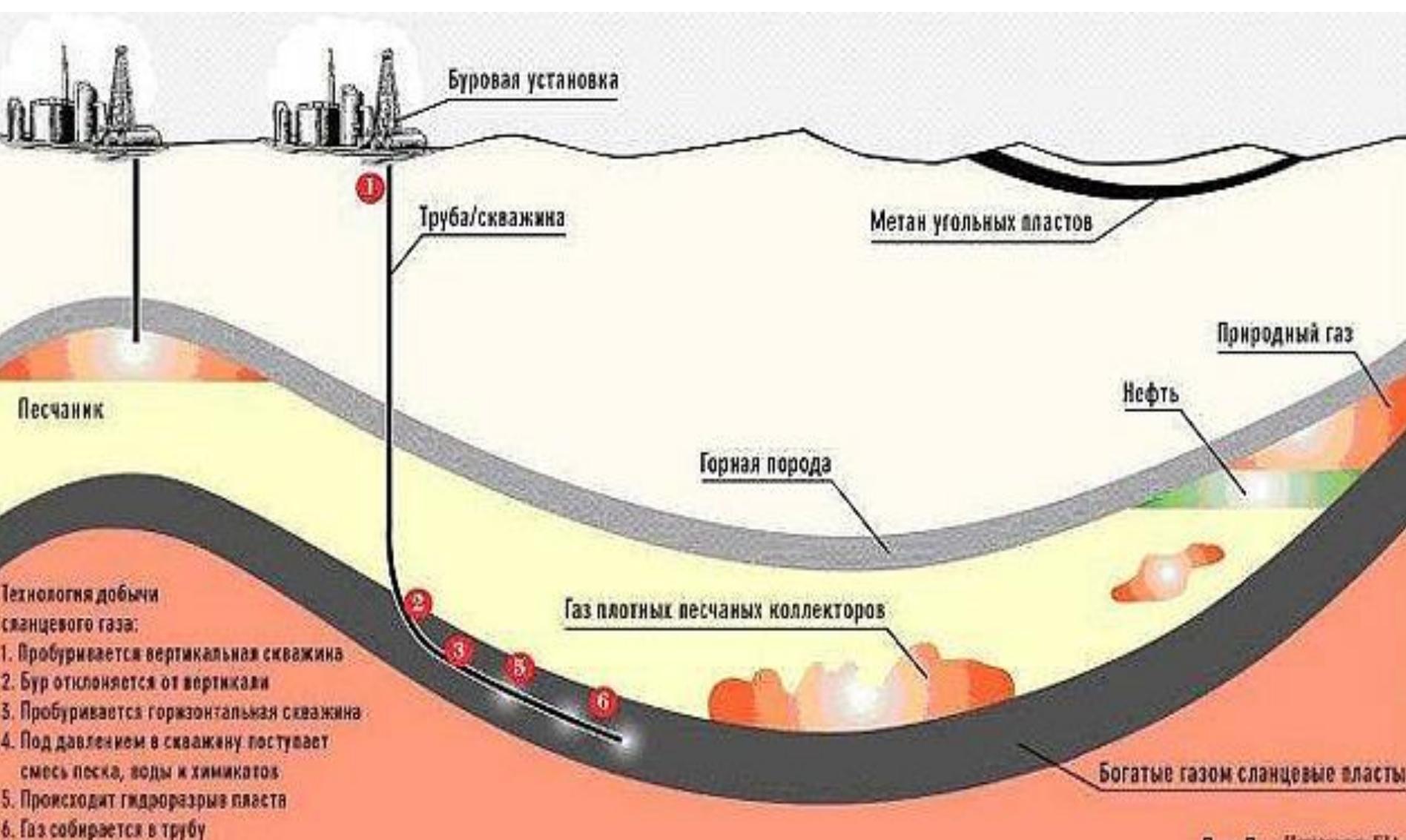
АЛКАНЫ C_nH_{2n+2}

Углеводород (алкан)		Радикал (алкил)	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	CH_3-	метил
CH_3CH_3	этан	CH_3CH_2-	этил
$CH_3CH_2CH_3$	пропан	$CH_3CH_2CH_2-$	пропил
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	бутил
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	пентил
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	гексил
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$	гептил
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	октан	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	октил
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$	нонил
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	декан	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	децил (декин)

А сколько изомеров алканов может быть? (62×10^{12} у $C_{40}H_{82}$)

А сколько вообще можно синтезировать органических соединений?

Добыча сланцевого газа



Где на Земле сосредоточены наибольшие запасы
ископаемого углерода?
В каком виде?

Гидраты природных газов (рис. из ст. ЮА Дядина и АЛ Гущина в СОЖ, 3, 1998)

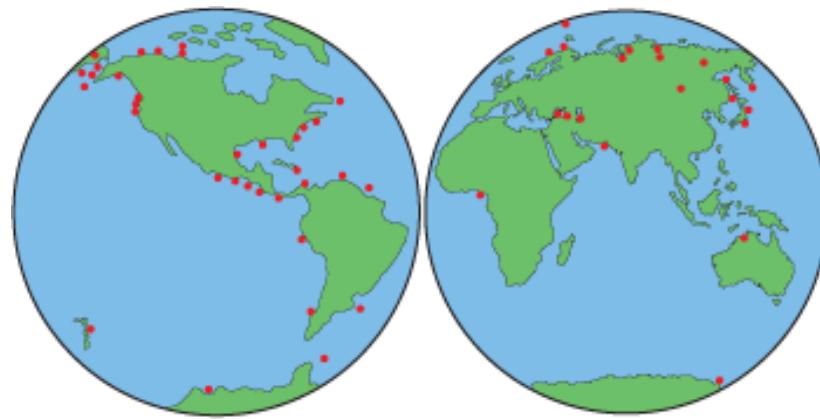


Рис. 2. Разведанные месторождения природных газовых гидратов на Земле

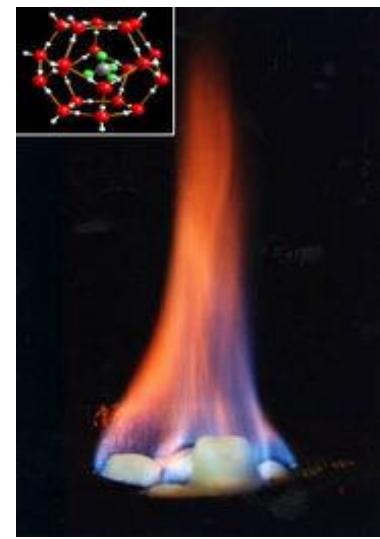
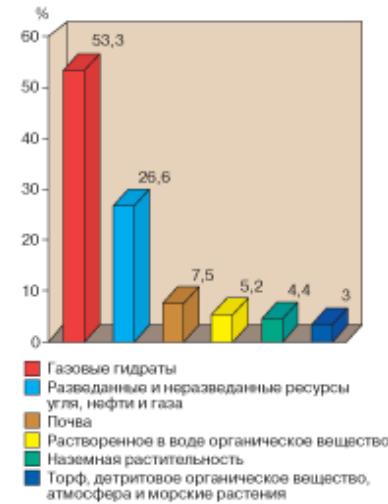


Рис. 3. Распределение органического углерода на Земле (исключая рассеянный в виде битума и керогена) [6]

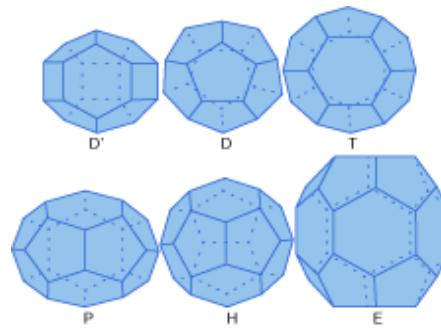


Рис. 4. Полости-многогранники в водных кла-
тратных каркасах (в вершинах многогранников рас-
положены центры атомов кислорода, ребро явля-
ется водородной связью; взаимосвязь между числом
вершин (V), граней (F) и ребер (E) в выпуклых
многогранниках дается формулой Эйлера: $V + F =$
 $E + 2$)

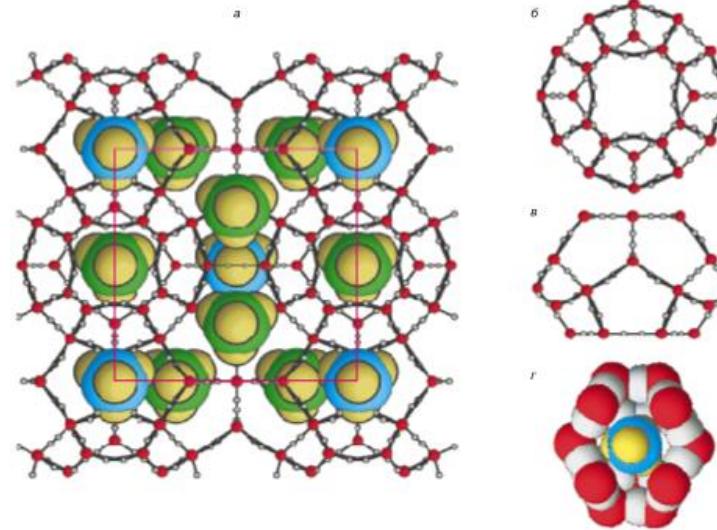
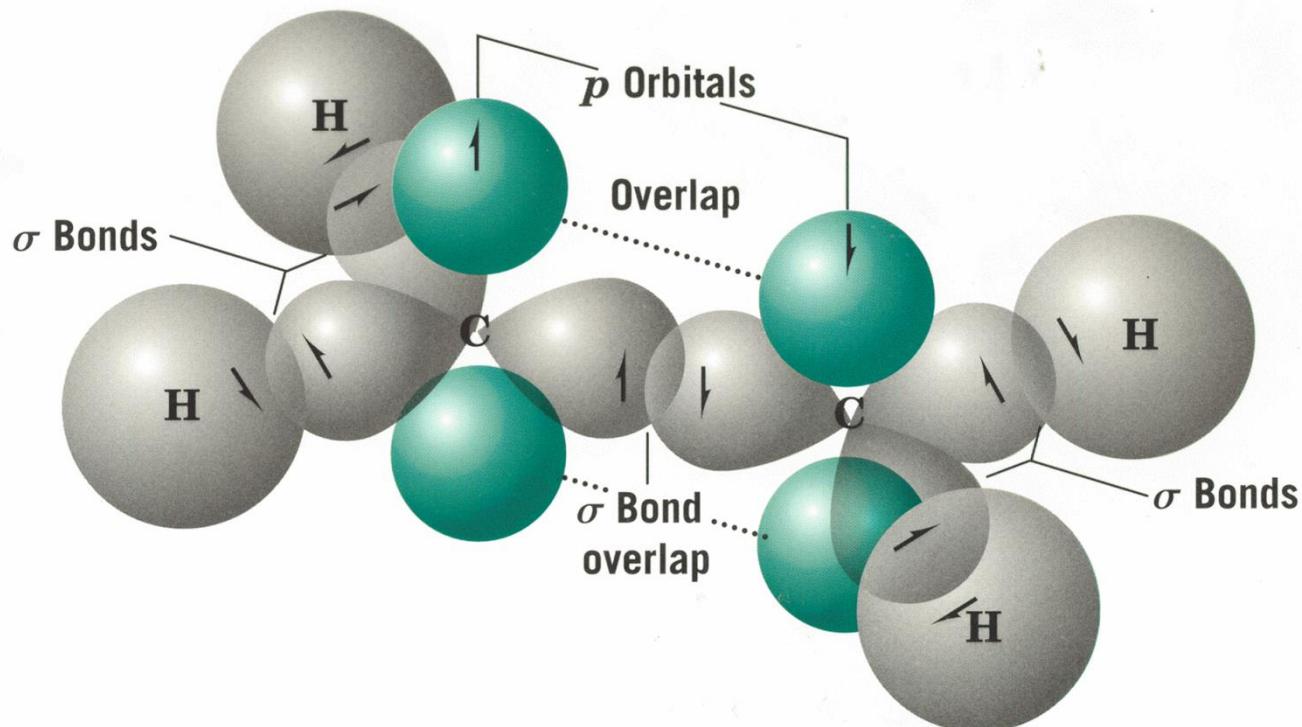


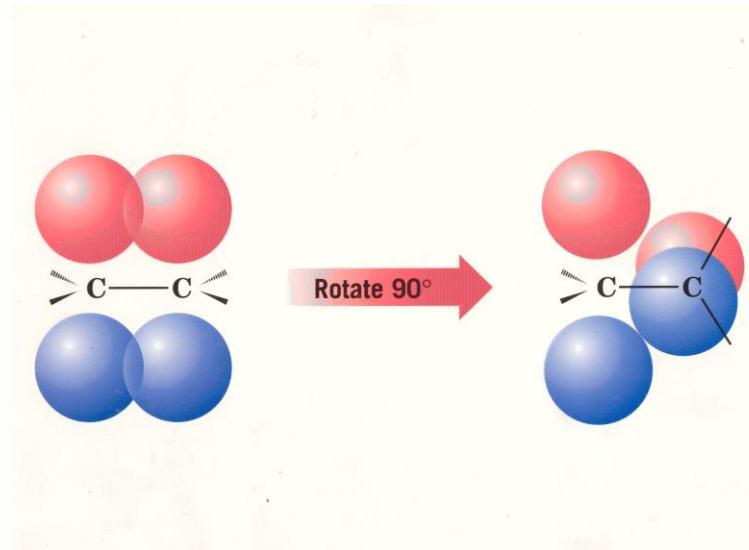
Рис. 5. а – структурный фрагмент КС-І с молекулами метана в D- (голубого цвета) и T-полостях (зеленого цвета) (на рисунке видима элементарная ячейка); б – и в – T-полость (вид сверху и вид сбоку); г – D-полость с вклю-
ченной молекулой метана в ван-дер-ваальсовых сечениях хозяинской и гостевой подсистем

- **Ученые раскрыли тайну Бермудского треугольника**
- По словам профессора австралийского Университета Монаша (Мельбурн) Джозефа Монагана, он и его студент Дэвид Мэй раскрыли тайну Бермудского треугольника. Виновником таинственного крушения самолетов и исчезновения кораблей в этом регионе оказался природный газ метан.
- они обнаружили, что на месте древних разломов в местах древних извержений вулканов скопилось большое количество гидрантов метана. Согласно их теории, газ, освобождаясь из естественных трещин, превращается в огромные пузыри, которые затем поднимаются со дна океана и становятся виновниками катастроф, разрываясь на поверхности воды. Доказательства этого изложены в исследовательской работе, опубликованной в американском журнале Physics.
- Чтобы проверить свою теорию, ученые решили для начала воссоздать ситуацию с помощью компьютера. Модель показала, что любой корабль, оказавшись в метановом пузыре, теряет свою плавучесть и поэтому опускается на дно океана. Гигантские пузыри способны даже сбить самолет в небе, выводя из строя двигатели или провоцируя взрыв.
- Свои догадки исследователи проверили на практике, проведя следующий эксперимент, который подтвердил их теорию. Они построили большой резервуар и заполнили его водой. Затем стали выпускать большие пузыри метана из нижней части бака к игрушечным кораблям, плавающим на поверхности воды. Ученые установили, что если корабль находился между серединой пузыря и его внешним краем, то он шел ко дну. Эта же модель объясняет, почему в Бермудском треугольнике находят корабли с мертвыми людьми: они просто задохнулись от ядовитого газа.

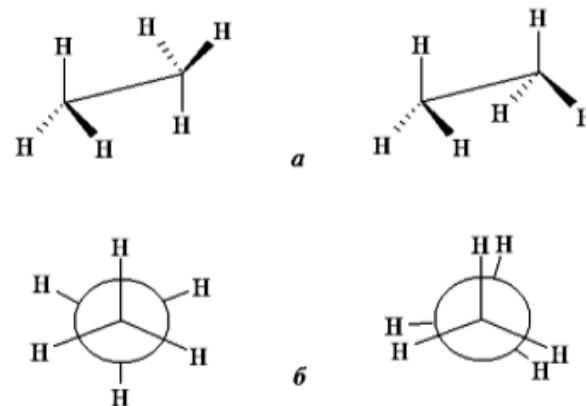
Этилен. Электронные орбитали.



Барьер вращения вокруг C=C связи – 60 – 70 ккал/моль. Это энергия разрыва π-связи



Барьер вращения вокруг простой связи C-C составляет 2,9 ккал/моль. На рис. - конформеры этана. Они очень легко переходят друг в друга

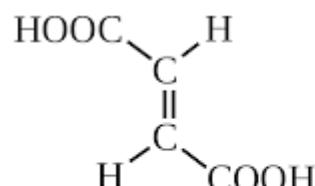


Цис- транс- изомерия

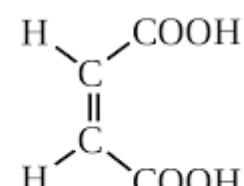
НЕ ПУТАТЬ КОНФОРМЕРЫ и ИЗОМЕРЫ!

Конформеры этана (алканов) – легко переходят один в другой при комнатной т-ре.

Цис- транс- изомеры не превращаются один в другой, (если их не попросить об этом, или не коррумпировать) 



фумаровая кислота



малеиновая кислота

У них разный дипольный момент, разные физические и даже химические св-ва

Т. пл.

296 °C

139-140 °C

Р-римость в 100 г воды:

0,7 г

44 г

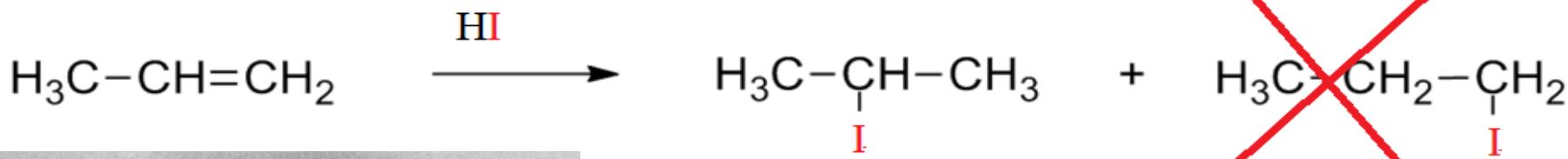
Понятие об электрофилах и нуклеофилах

Электрофил – «любит» электроны, т.е. отрицательный заряд, частичный или полный. Примеры – протон, частицы Br^+ , NO_2^+ , кислоты Льюиса (AlCl_3 , положительно заряженные ионы металлов, но не Na^+ и K^+)

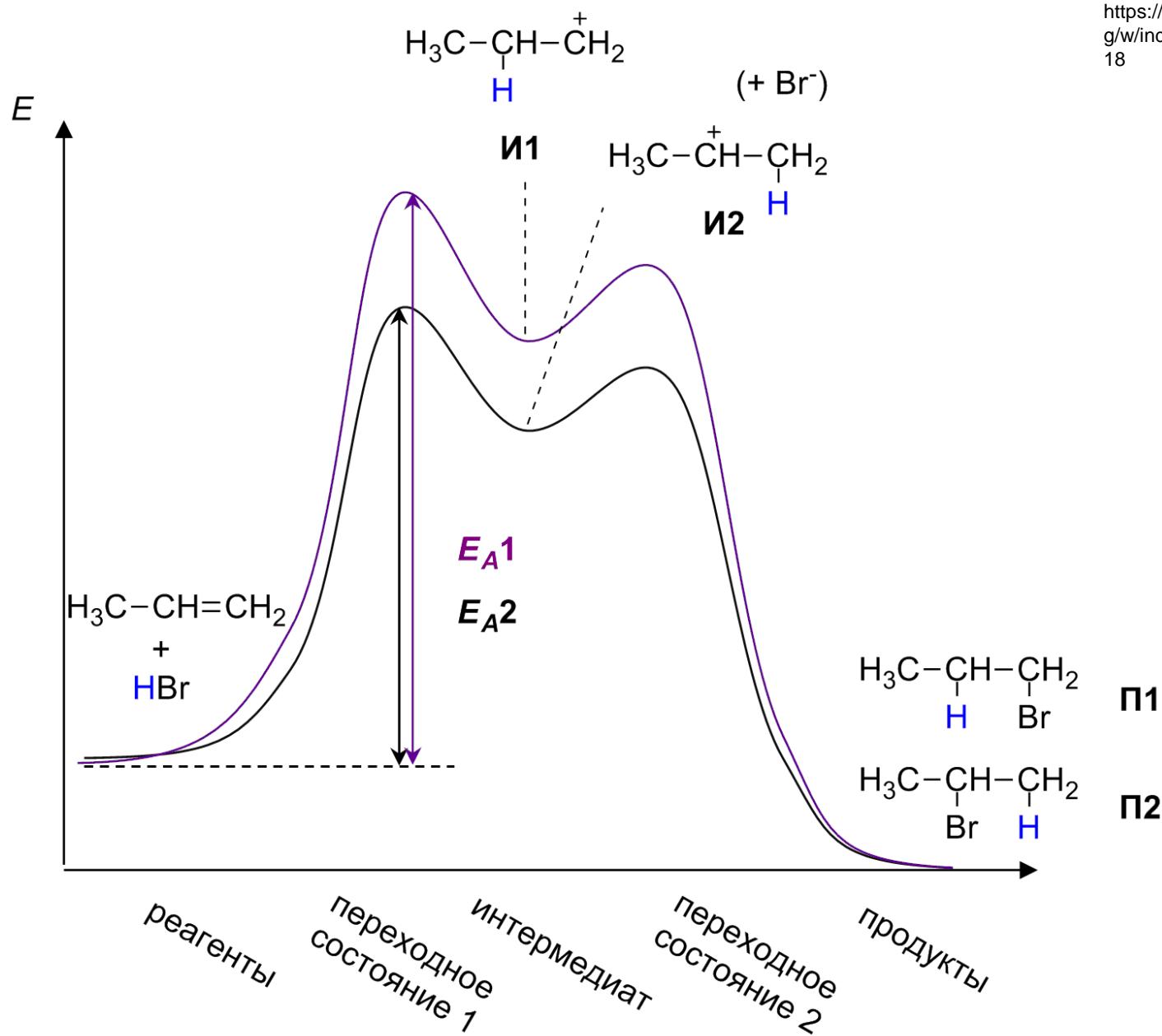
Нуклеофил – «любит ядро», т.е. любит положительный заряд, частичный или полный. Нуклеофил имеет неподеленную пару электронов, или даже заряжен отрицательно. Примеры H_2O , ROH , NH_3 и др. амины, а также многие **анионы** (Cl^- , Br^- , I^- , OH^-)

Для алkenов и алкинов более характерны ионные реакции

Правило Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода



Присоединение к двойной связи – пример реакции, идущей с образование заряженных частиц (ионов).



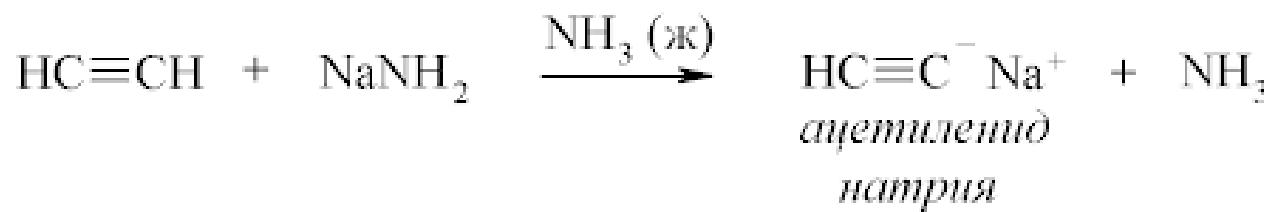
С-Н кислотность алкинов (ацетиленов). Сравнение их С-Н кислотности с кислотностью других классов соединений

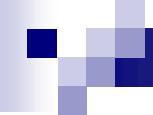
$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^- \quad K_a = [H^+][X^-] / [HX]$$

Константы кислотности

Таблица 6-4

Кислота	$K_a^{25} (H_2O)$	Кислота	$K_a^{25} (H_2O)$
$HClO_4$	$> 10^{10}$	CH_3CH_2O-H	10^{-18}
HI	10^{10}	$HC\equiv C-H$	10^{-22}
HCl	10^7	NH_3	10^{-35}
HNO_3	10^2	$CH_2=CH_2$	$\sim 10^{-40}$
CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$	CH_3-CH_3	$< 10^{-40}$
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$		



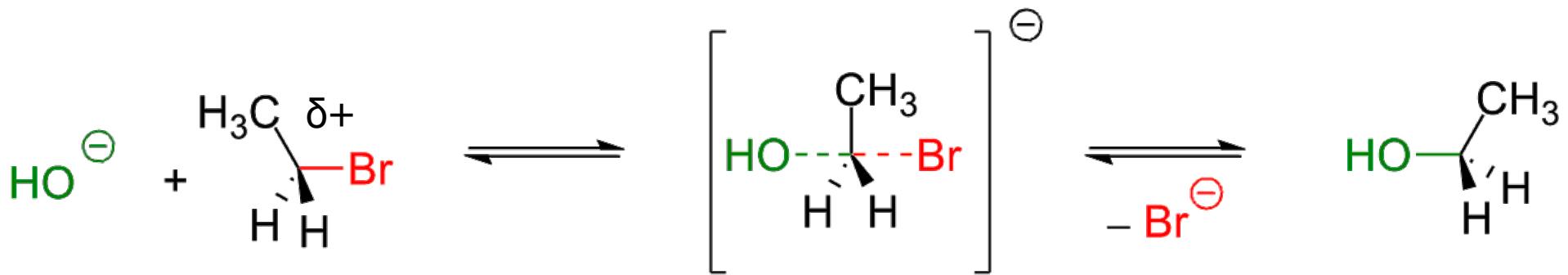


Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду

Скорость реакции = $k \times [RX] \times [Y]$

для данного примера $v = k \times [EtBr] \times [OH^-]$

Это S_N2



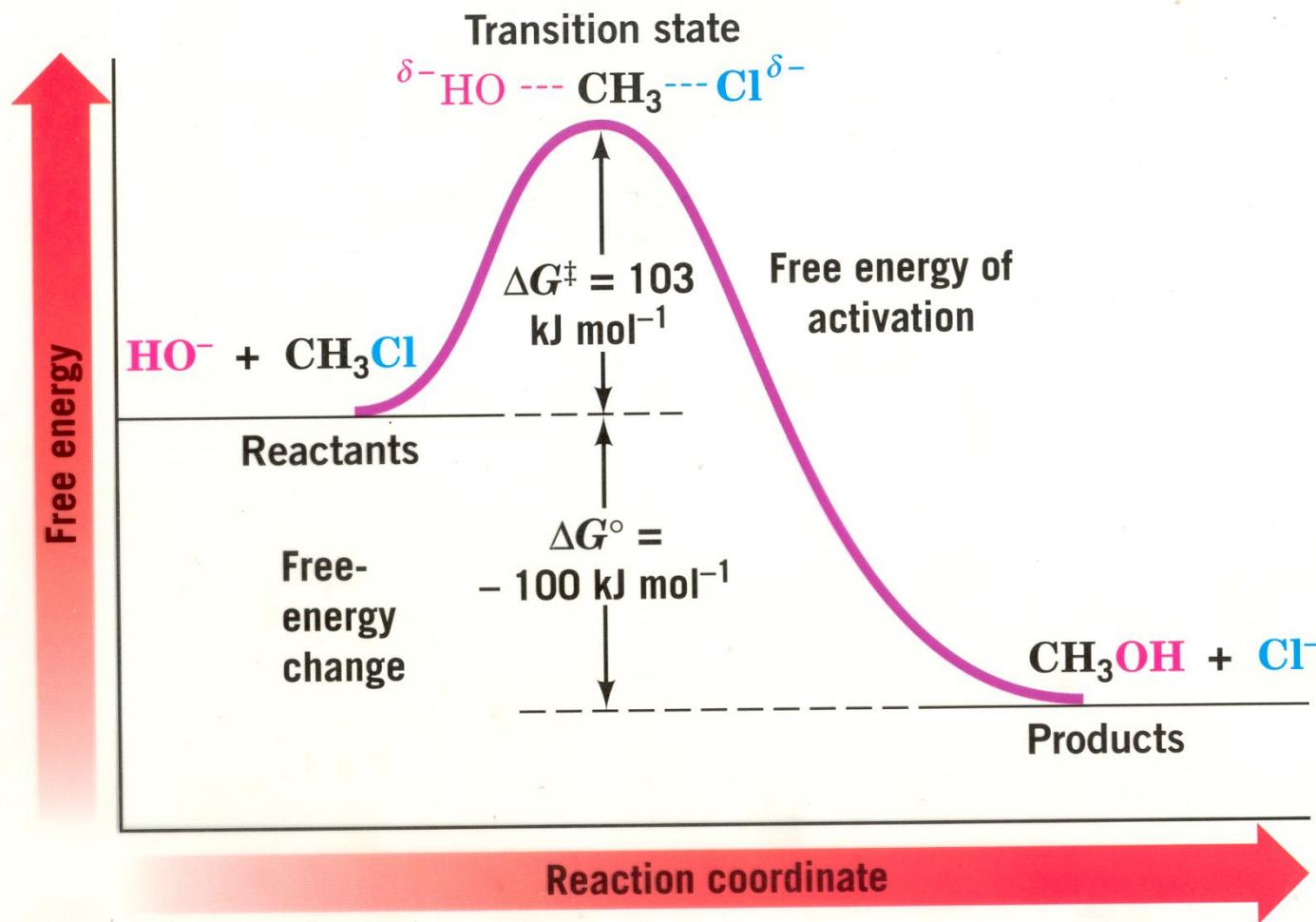
Атака нуклеофила может протекать только с тыла!

Атака с фронта – запрещена. Это следует

из рассмотрения строения молекулярных орбиталей реагирующих частиц.

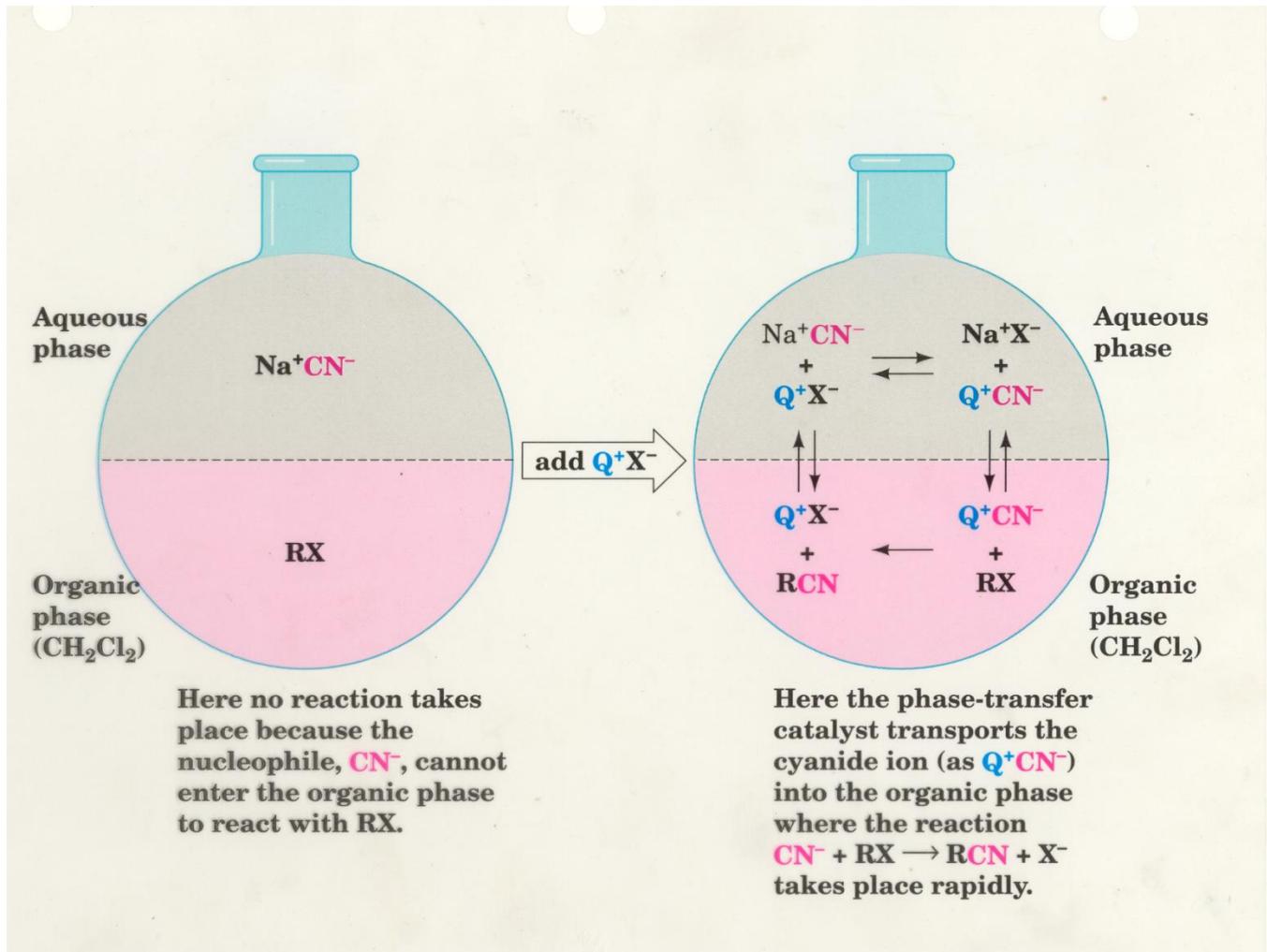
Координата реакции при S_N2 процессе.

НЕТ ИНТЕРМЕДИАТА! Есть только переходное состояние

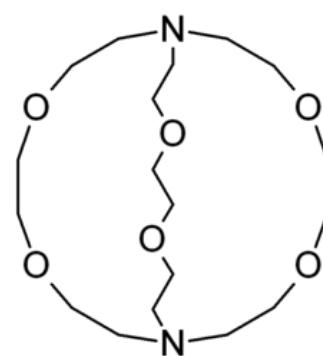
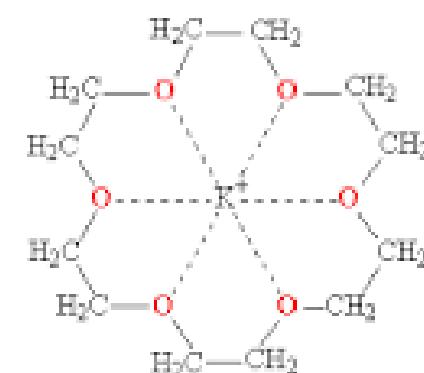
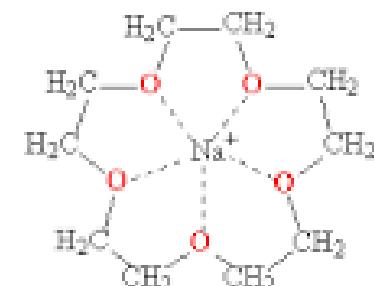
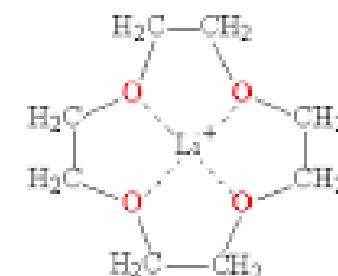
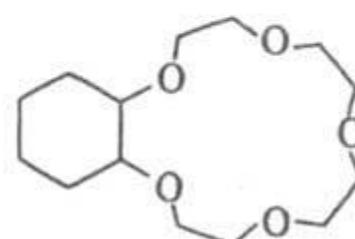
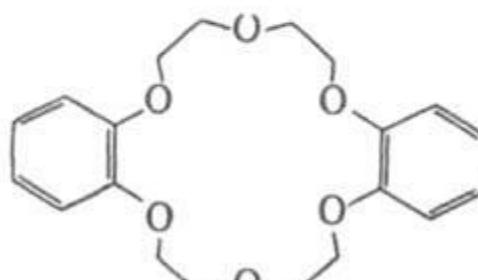
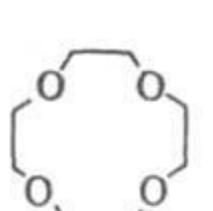


Межфазный катализ

(генерация «голых» нуклеофилов в неводной среде)



Краун эфиры и криптанды – катализаторы для межфазного катализа



Другой механизм нуклеофильного замещения.

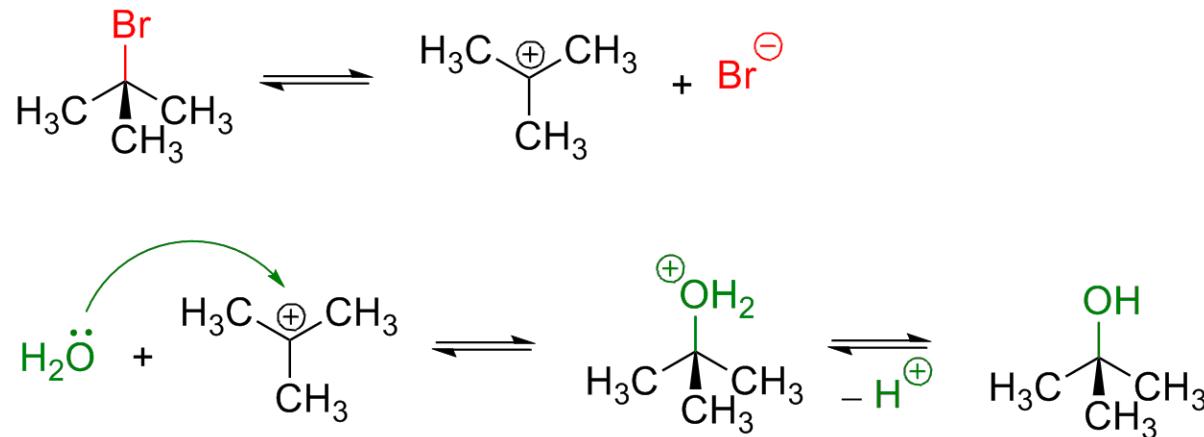
От чего зависит скорость реакции?

Стадия 1 – очень медленная,

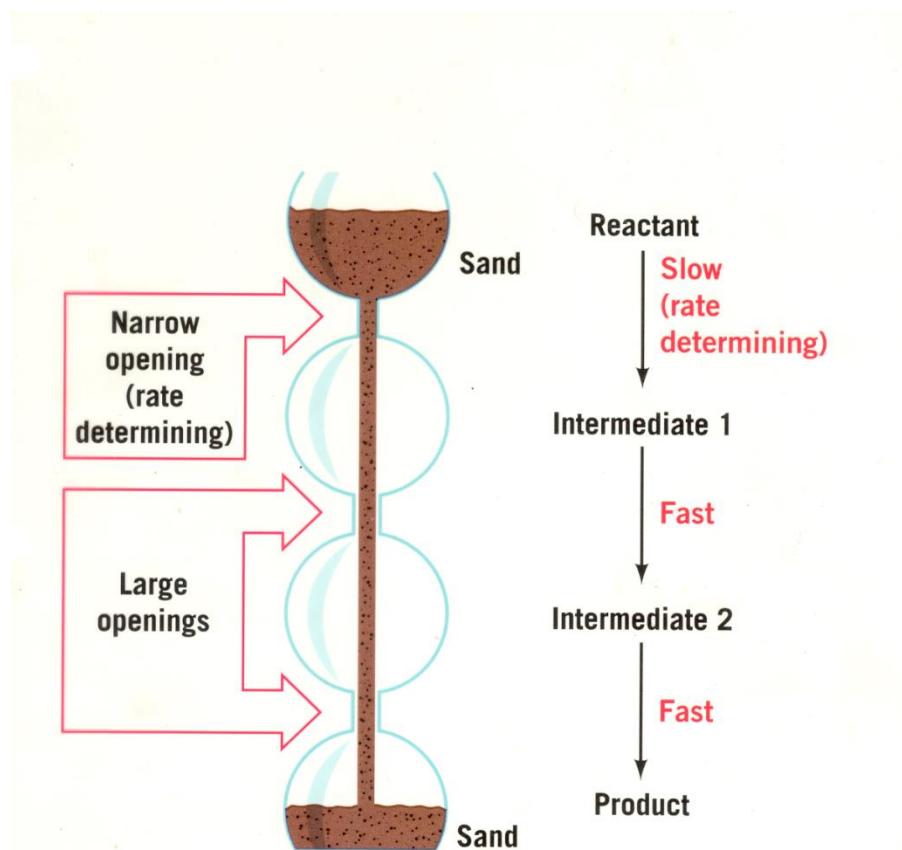
стадия 2 – очень быстрая.

Скорость реакции = $k \times [RX]$

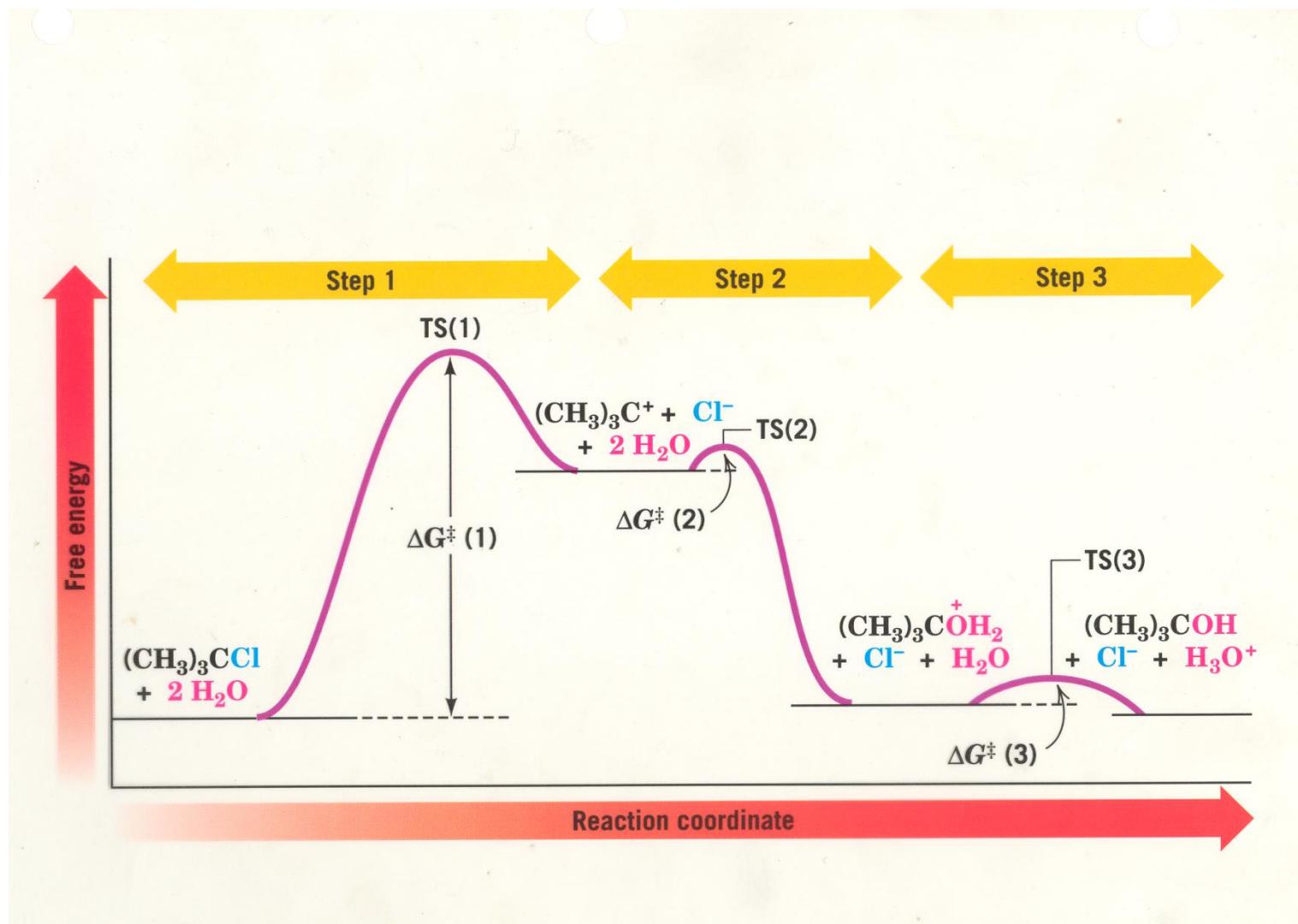
Это S_N1



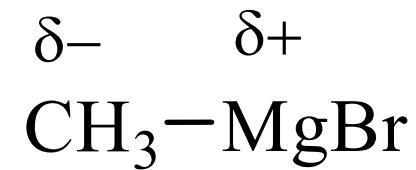
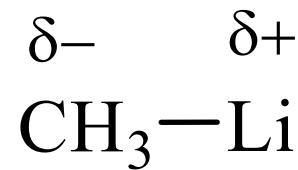
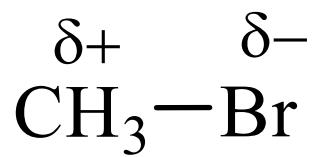
Скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии!



Координата реакции для S_N1 процесса.
Здесь есть интермедиат!



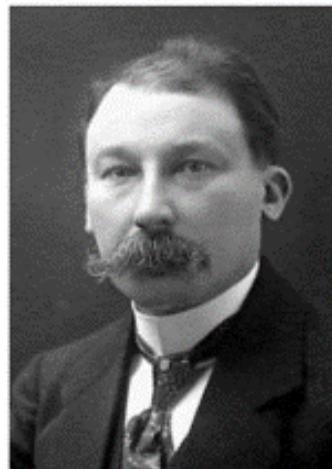
Сравнение химических свойств алкилгалогенидов и их металлических производных



Мg-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

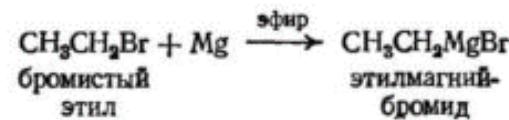
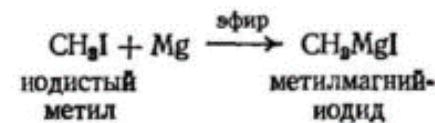
1

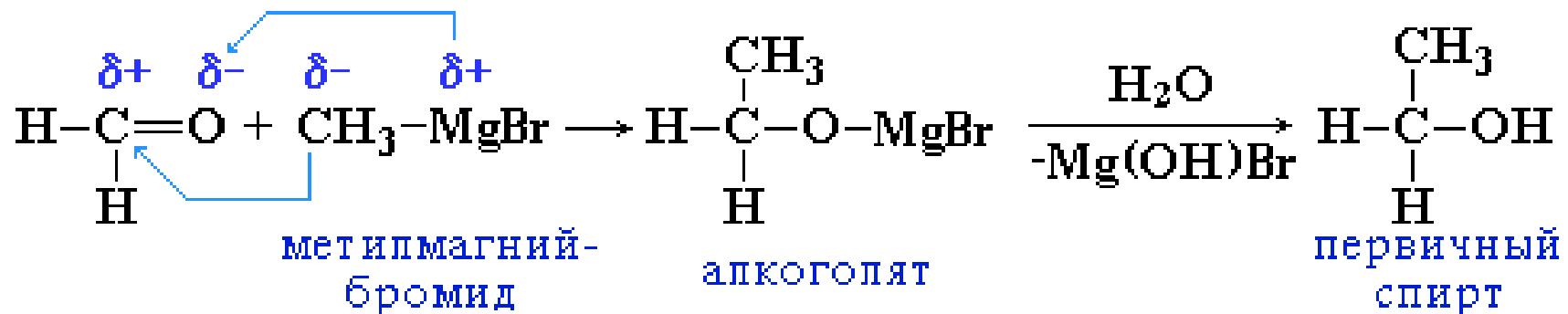
Реактив Гриньара, 1912



Виктор Гриньяр,
1871—1935, Франция
лауреат Нобелевской
премии по химии

Магнийорганические химические соединения, например магнийметилиодид CH_3MgI магнийбензолбромид $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$.





АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

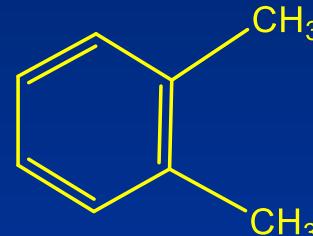
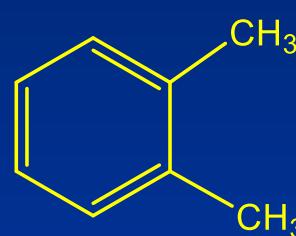
- Алифатические (от греч. *αλιφατικό* - масло, жир) и ароматические (*αρωματικός* - благовоние) соединения (XIX век).
- Запахи ароматических соединений



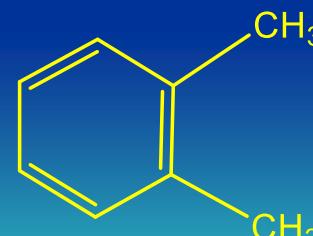
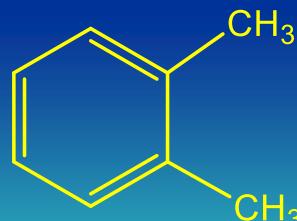
История открытия бензола. Происхождение названия. Формулы Кекуле



или



Это равновесие? категорически нет!

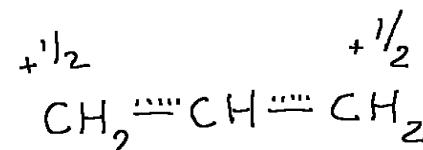
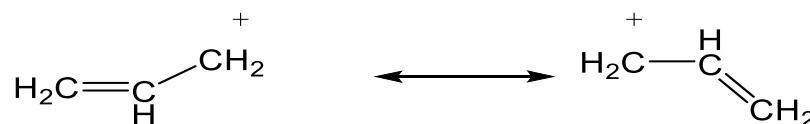
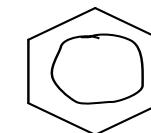
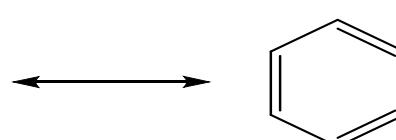
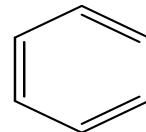
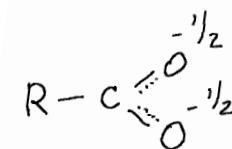
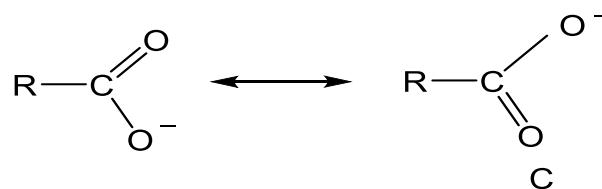
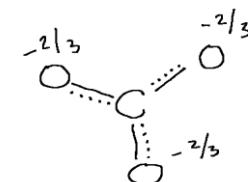
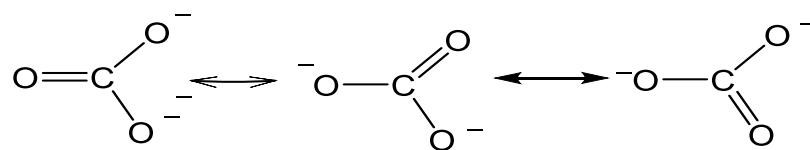


Это т.н. резонанс - суперпозиция несуществующих предельных структур

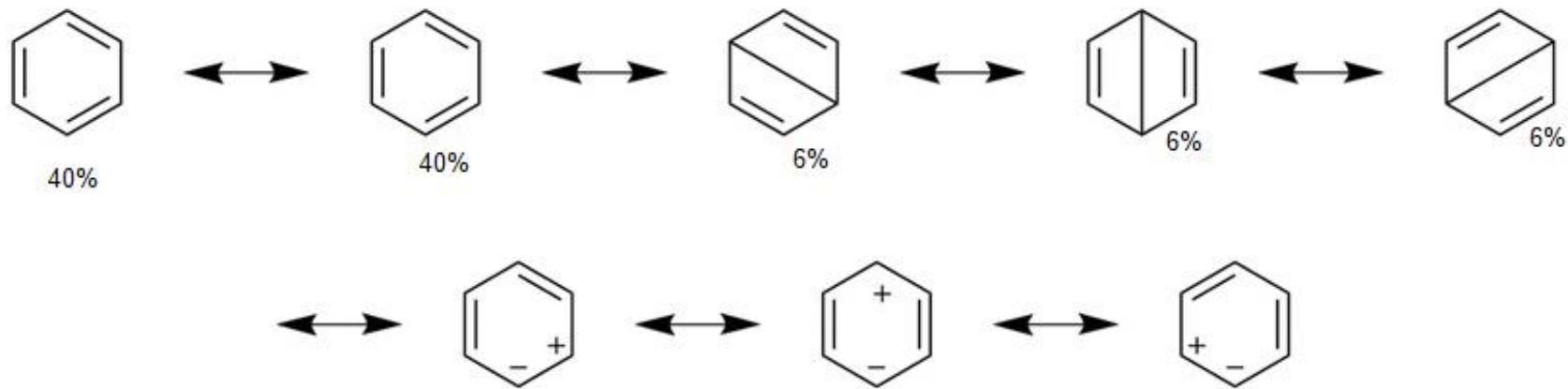
- Описание бензола по методу валентных связей («метод валентных схем»). Теория резонанса (Л. Полинг, 1928). Мезомерия. Использование предельных структур.
- И
- Метод молекулярных орбиталей Хюккеля 1920-30-е годы
- .



МЕЗОМЕРИЯ – ЯВЛЕНИЕ, КОГДА РЕАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЫ МОЖНО ПРЕДСТАВИТЬ КАК СУПЕРПОЗИЦИЮ АБСТРАКТНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР



Метод ВС. Расчет (около 50 структур)



Метод молекулярных орбиталей Хюккеля.

- Независимое рассмотрение σ - и π - связей (т.е. образованных sp^2 и p -орбиталями).
- Учёт только взаимодействия p -орбиталей.
- E_j (энергия орбитали j уровня) = $\alpha + m_j \beta$
- α – кулоновский интеграл, (энергия $C2p$ орбитали),
- β – резонансный интеграл, энергия взаимодействия 2-х атомных орбиталей на соседних атомах
- $m_j = 2 \cos(2j\pi/N)$, где N - число атомов углерода в цикле,
- $j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$



Правило Хюккеля .

- ПЛОСКИЕ,
- МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ,
- СОПРЯЖЕННЫЕ углеводороды
- будут ароматическими, если цикл содержит $(4n+2) \pi$ – электронов, $n=0,1,2,3.....$



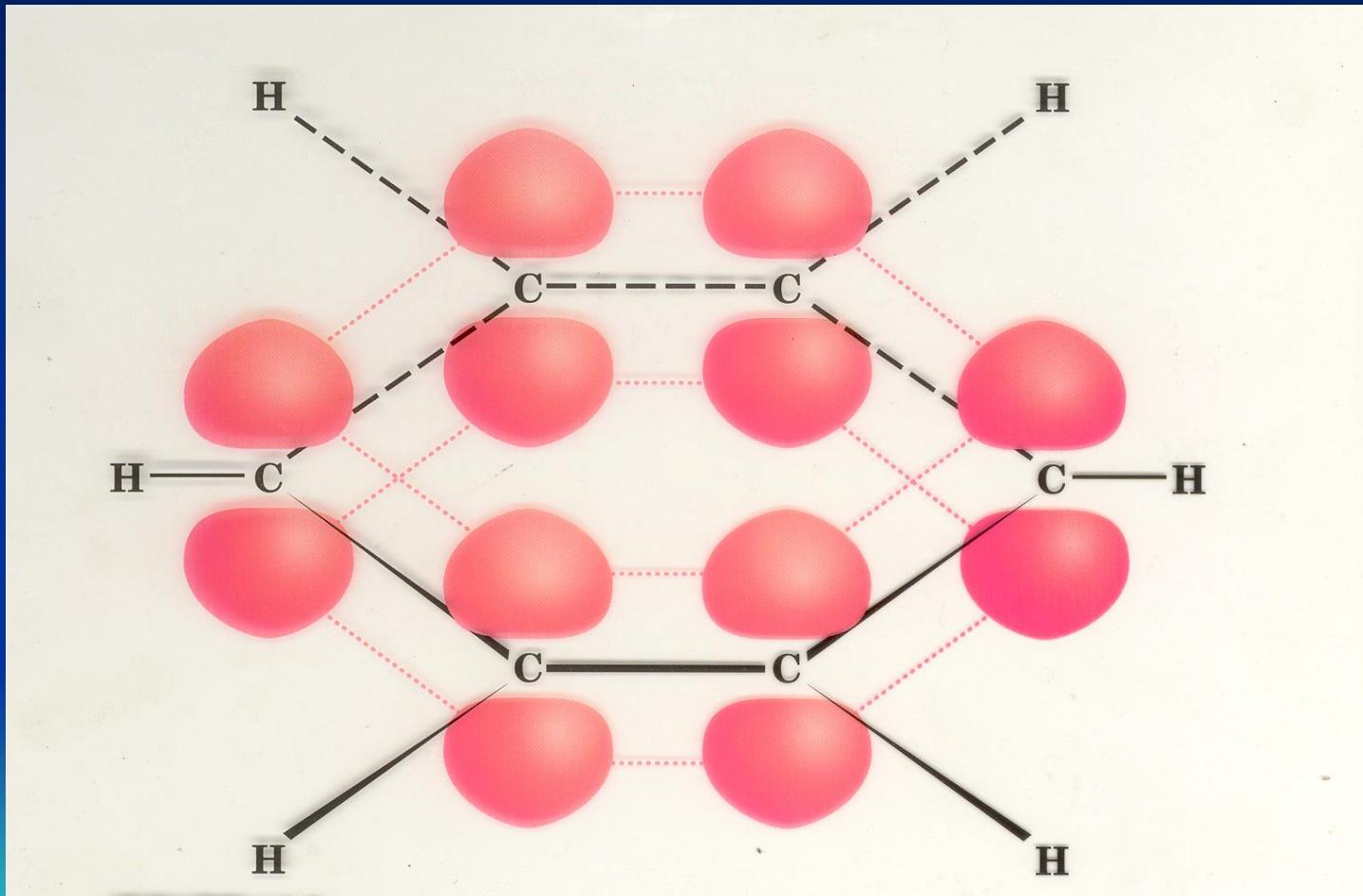
Что же такое ароматичность?

- Это совокупность особых свойств –
- 1) энергетических, 2) структурных,
- 3) магнитных, а также 4) особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

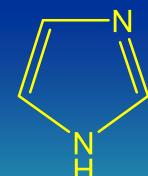
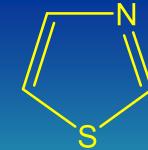
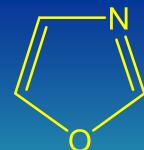
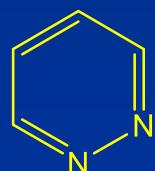
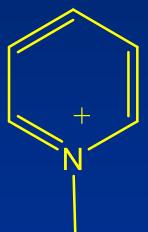
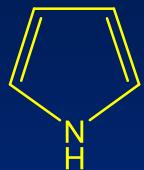


Строение бензола.

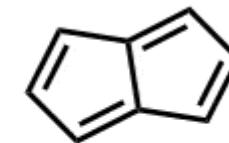
Длина связи C-C = 1,397 Å, угол C-C-C = 120°



**Примеры ароматических гетероциклических соединений
содержат 6 или 10 р-электронов** (включая неподеленную пару
эл-нов на гетероатоме для пятичленных циклов)



Антиароматические молекулы



Количество
электронов
на p-орбиталях

4

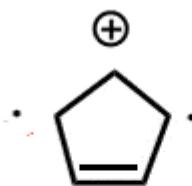
4

4

4

8

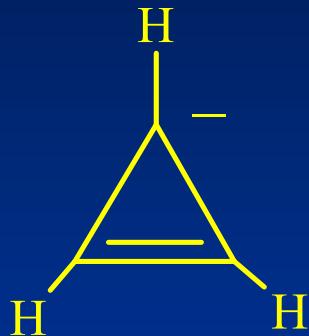
В таком виде эти молекулы не существуют. Сопряжения C=C нет



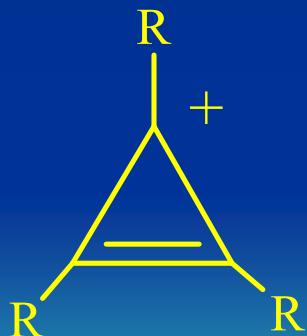
Бирадикал
зафиксирован при
-196°C

Зафиксирован в аргоновой матрице (ок. 10°К)

Ароматические и антиароматические ионы

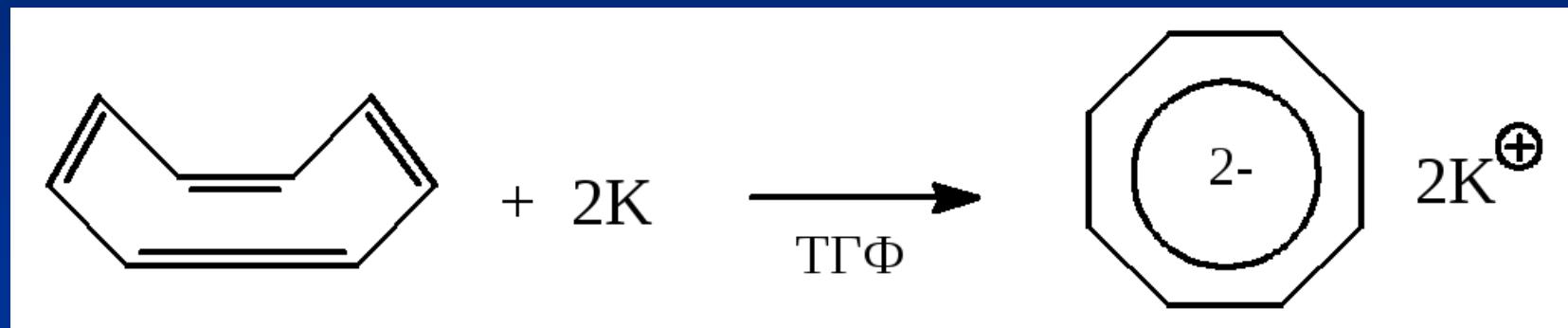


анион, $4n$ электронов, антиароматичен
реально не существует



катион, $4n+2$ электронов, ароматичен
реально существует, стабилен

Циклооктатетраен. Реакция с калием



ТГФ – тетрагидрофуран, инертный растворитель, относится к простым эфирам

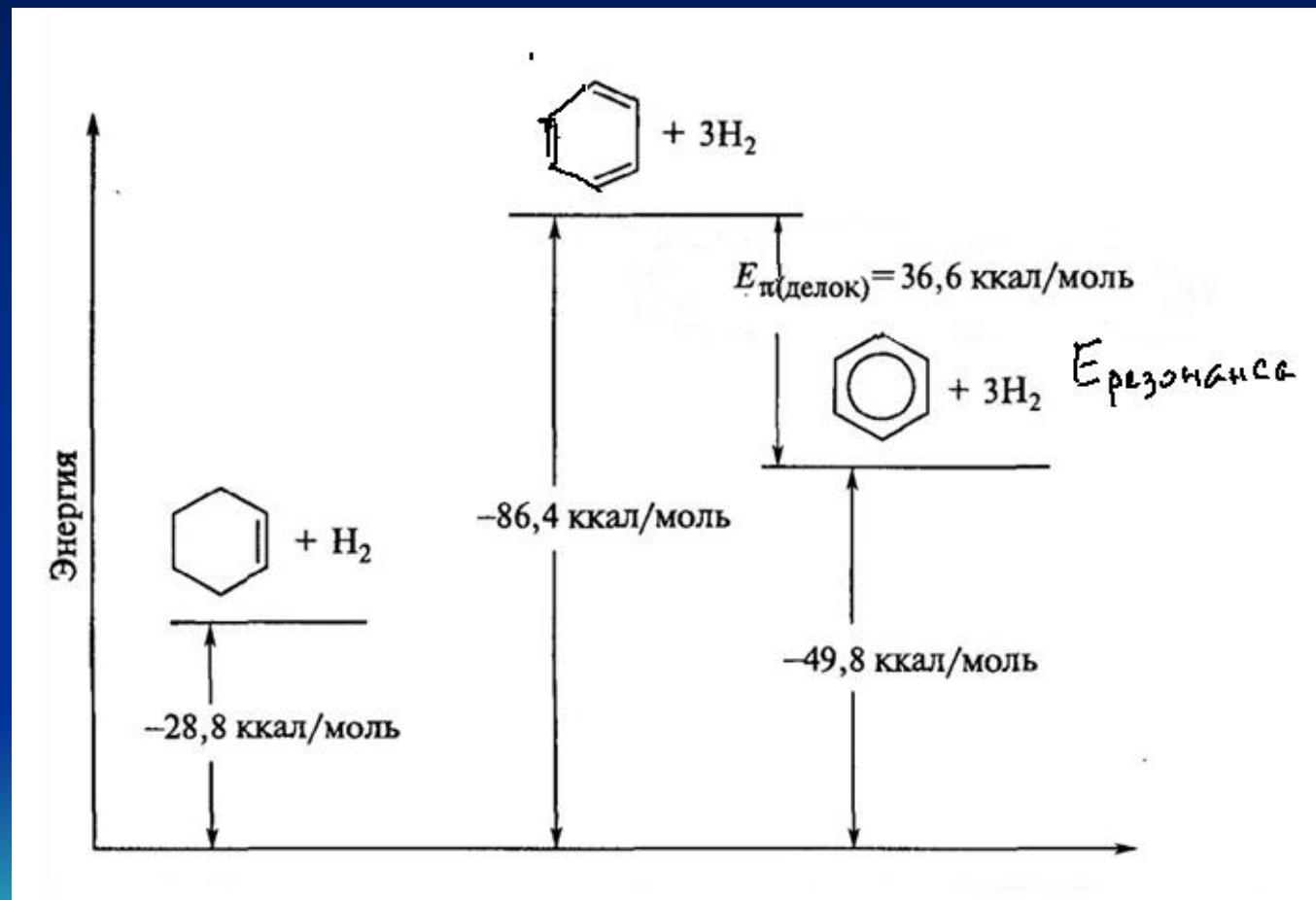
Критерии ароматичности

- Квантовомеханический – число p-электронов (см. выше).
- Энергетический
- Структурный
- Магнитный



Гидрирование бензола и циклогексена

(полная энергия делокализации бензола 63 ккал/моль, факультативно, см РКБ, т 2 с. 359)



Структурный критерий - имеет экспериментальную природу.

- Копланарное расположение атомов и выравнивание длин связей.
Коллинеарности осей атомных p -орбиталей для их эффективного перекрывания.
- *какое отклонение от плоскостного расположения допустимо без потери ароматичности?*

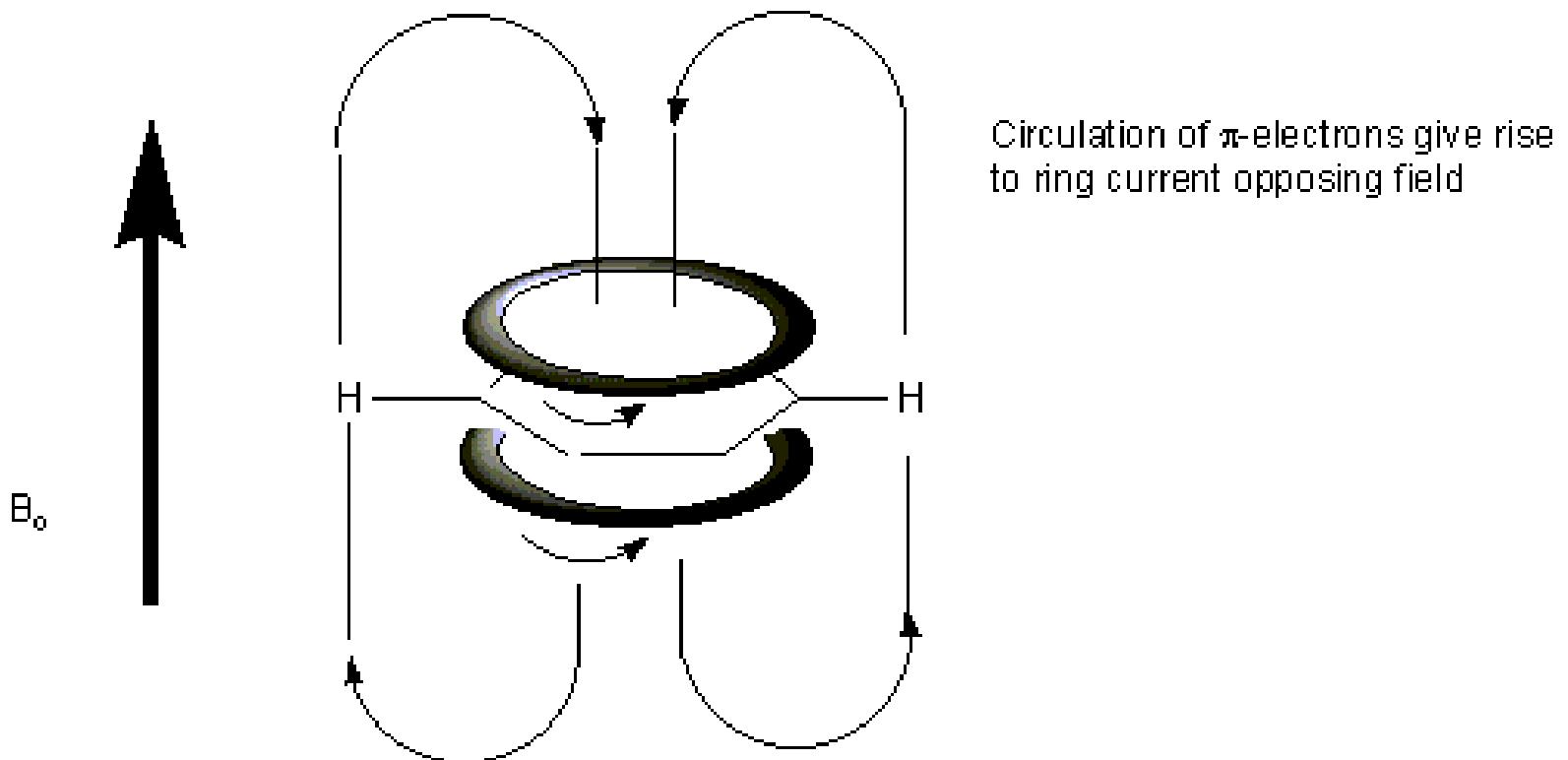


Магнитный критерий

- наличие кольцевого тока. Бензол – диатропная система.
- Влияние на химические сдвиги протонов снаружи и внутри кольца. Примеры – бензол и [18]-аннулен.
- Самый удобный и доступный критерий, так как для его оценки достаточно спектра ^1H ЯМР.



Внешнее магнитное поле, кольцевой ток и его собственное магнитное поле

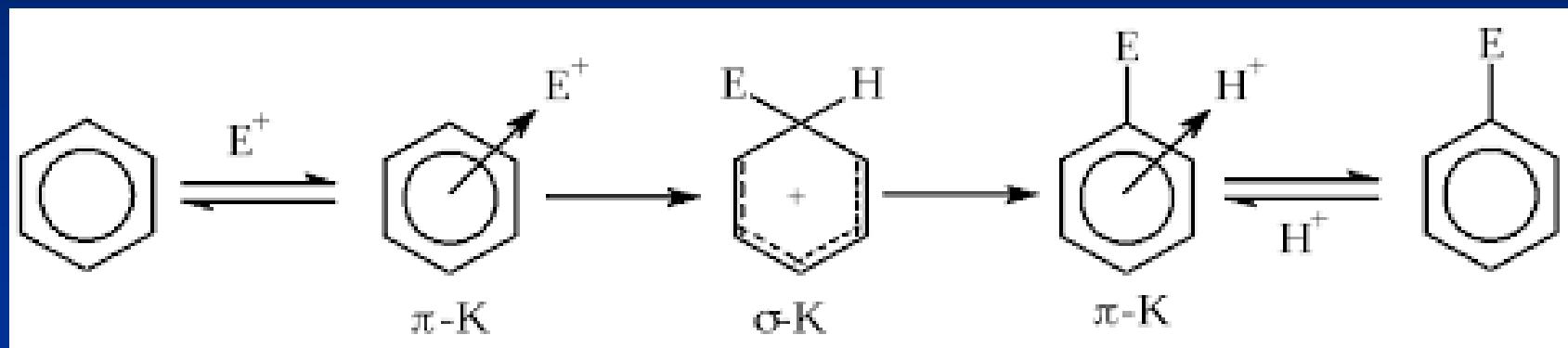


Признак ароматичности

- Склонность к реакциям замещения, а не присоединения.
- **ЭТО ТОЛЬКО ПРИЗНАК**, а не критерий!
- (это факультативный материал)
- 1. Некоторые соединения вступают в р-ции замещения, но не явл ароматическими (фульвен)

- 2. некоторые ароматические соединения не вступают в р-ции замещения (тропилий-катион, циклопентадиенил-анион)
- 3.Реакционная способность отражает св-ва не только основного состояния, но и переходного (**E** активации!)

Реакции электрофильного замещения в аренах. $E = NO_2, SO_3H, Cl, Br, I, Alk, RC(O)$ и т.д

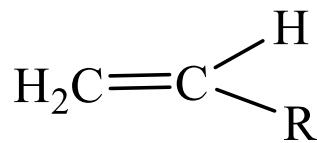
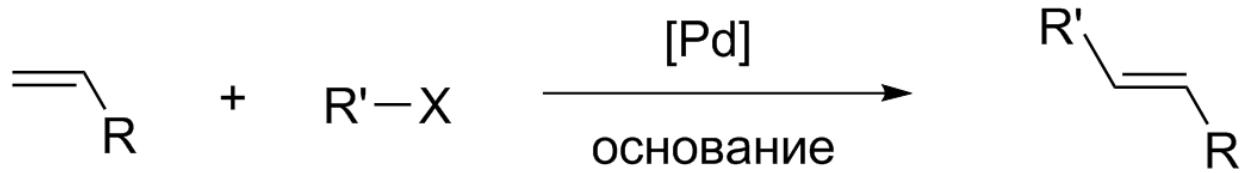


Важнейшие направления развития химии в начале XXI века (Революция в химии)

- Широкое применение реакций, катализируемых комплексами переходных металлов.
- Стереоселективный синтез
- Органический синтез для создания наноматериалов
- Синтез новых лекарств на основе компьютерного моделирования (медицинская химия).

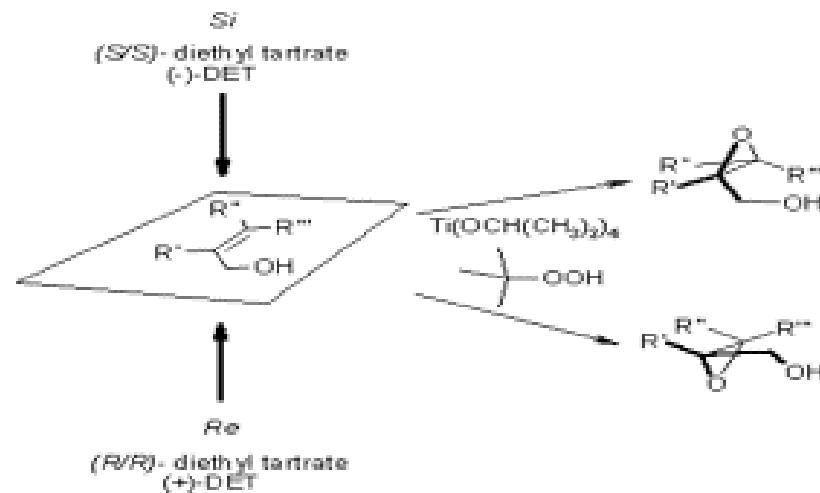
Использование комплексов переходных металлов для катализа (Pd, Ni, Ru, Rh, Cu и т д

Только один пример - реакция Хека

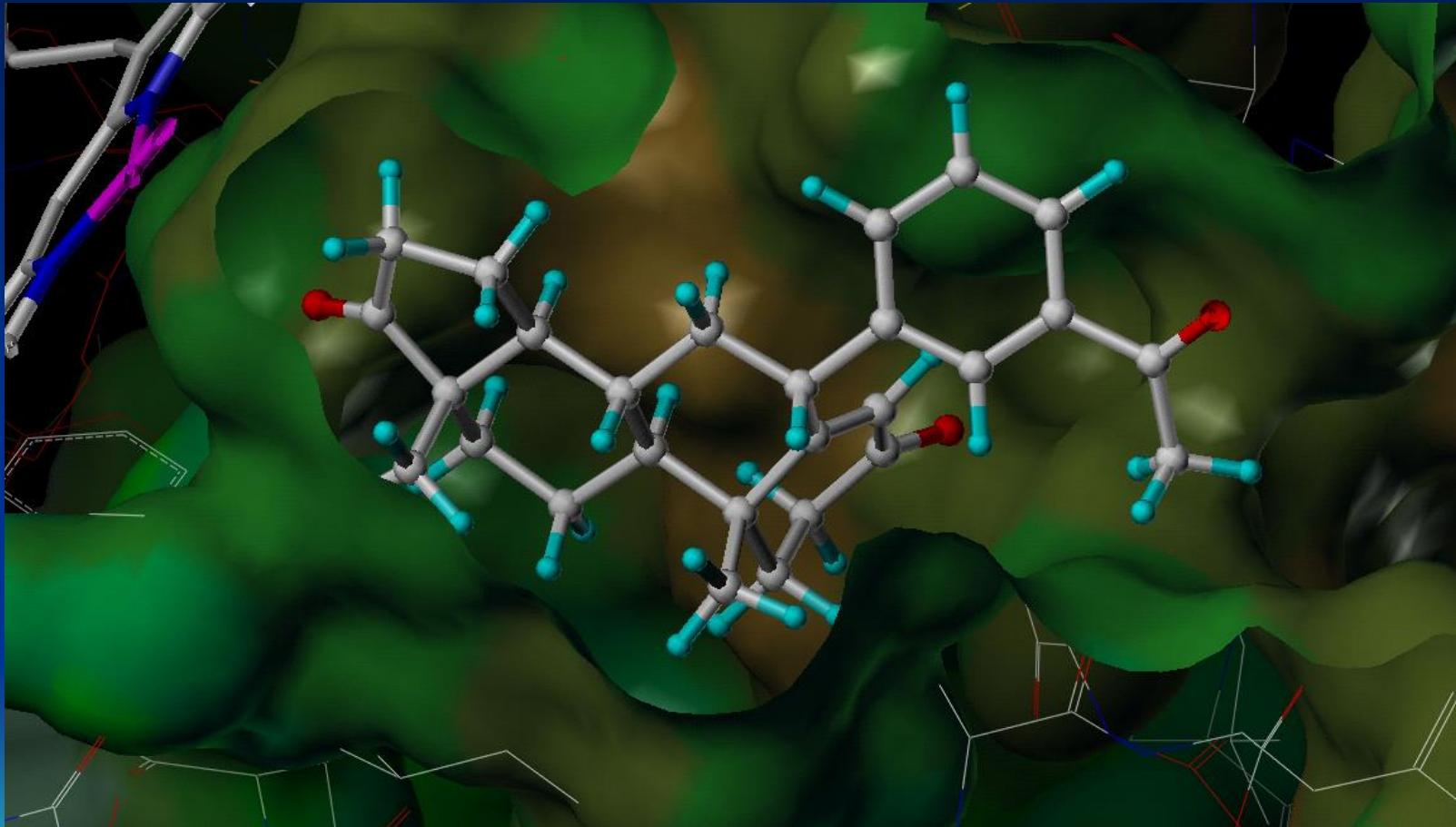


Стереоселективный синтез.

Эпоксидирование по Шарплесу

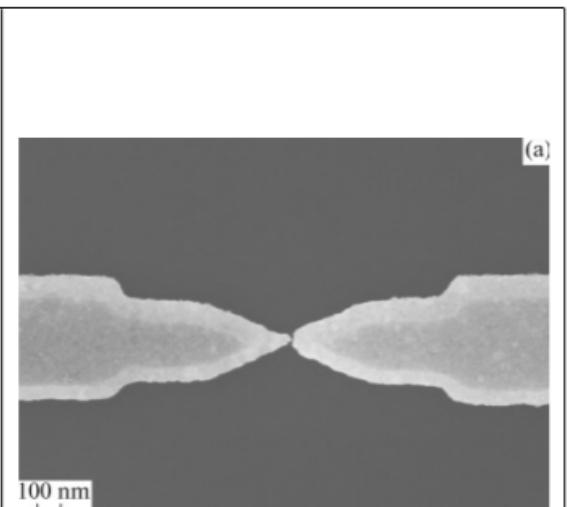
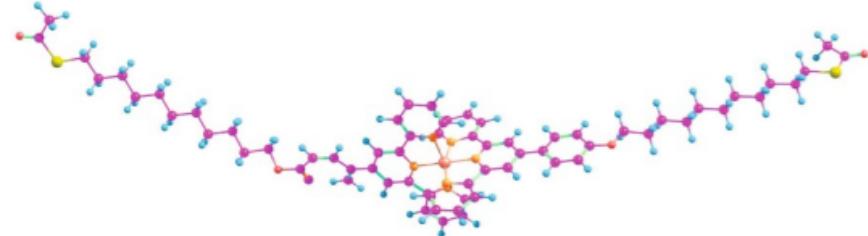
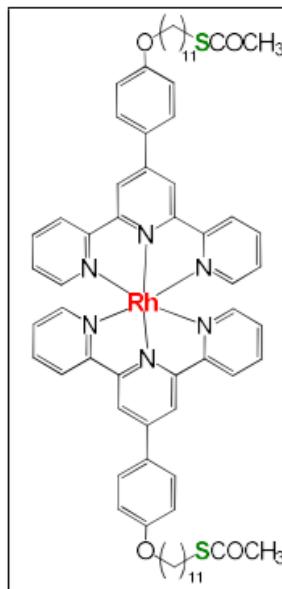


Стероидная молекула внутри фермента ароматазы



Нанохимия — раздел химии, исследующий свойства, строение и особенности химических превращений наночастиц. Отличительной особенностью нанохимии является наличие размерного эффекта — качественного изменения физико-химических свойств и реакционной способности при изменении числа атомов или молекул в частице. Обычно данный эффект наблюдается для частиц размером меньше 10 нм, хотя данная величина имеет условное значение.





Комплекс А

Молекулярная структура комплекса А

Зазор между золотыми
электродами для встраивания
комплекса А (~ 4 нм)

Рис. 59. Одномолекулярный транзистор на основе координационного соединения А [203].

Gaydamachenko V. R., Beloglazkina E. K., Petrov R. A., Dagesyan S. A., Sapkov I. V., Soldatov E. S. A Coulomb Blockade in a Nanostructure Based on Single Intramolecular Charge Center
Moscow University Physics Bulletin, 2018, 73(2), 193-198.