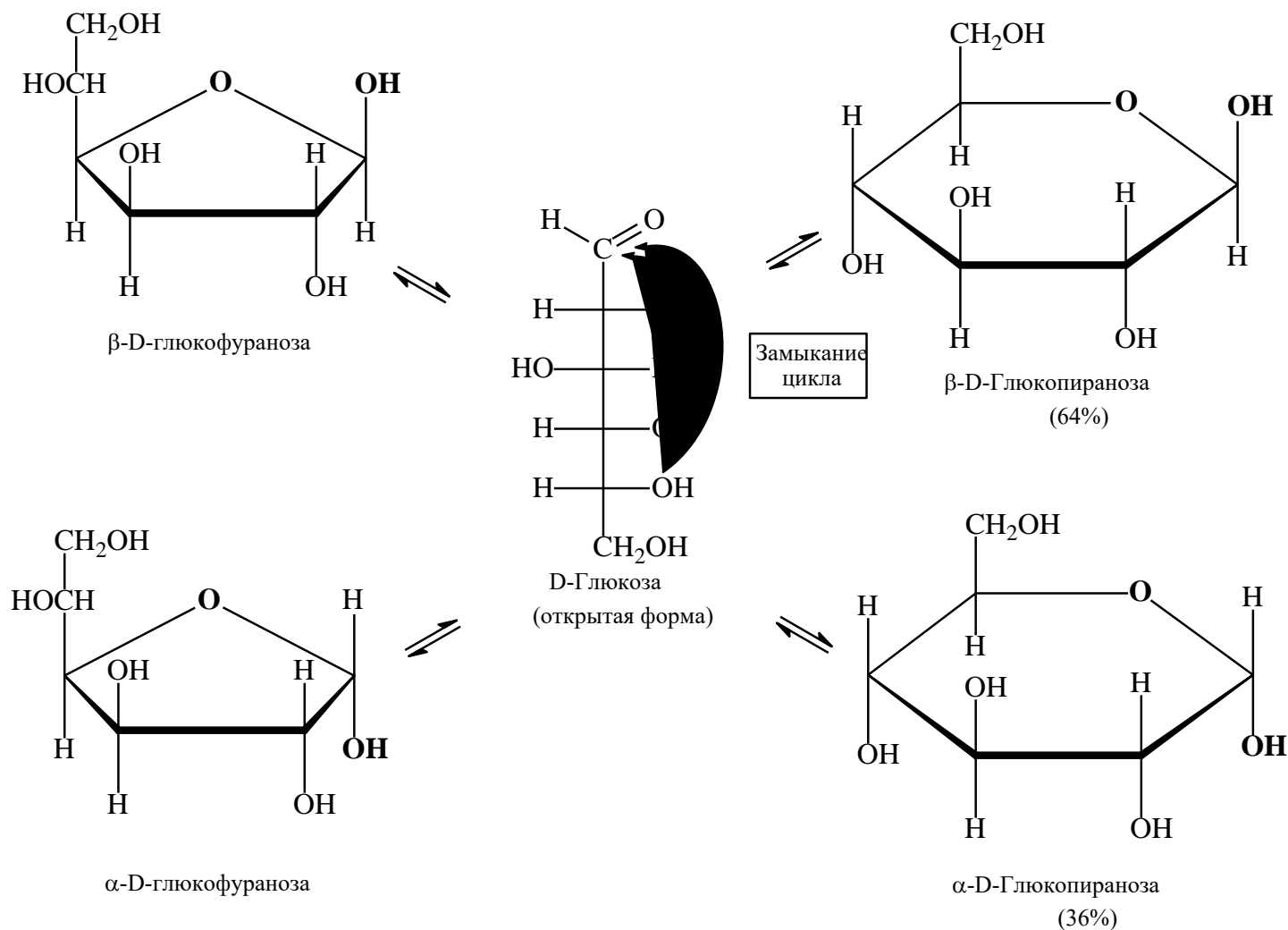


# Важнейшие понятия органической химии, обсужденные на первой лекции по ОХ

- 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.*

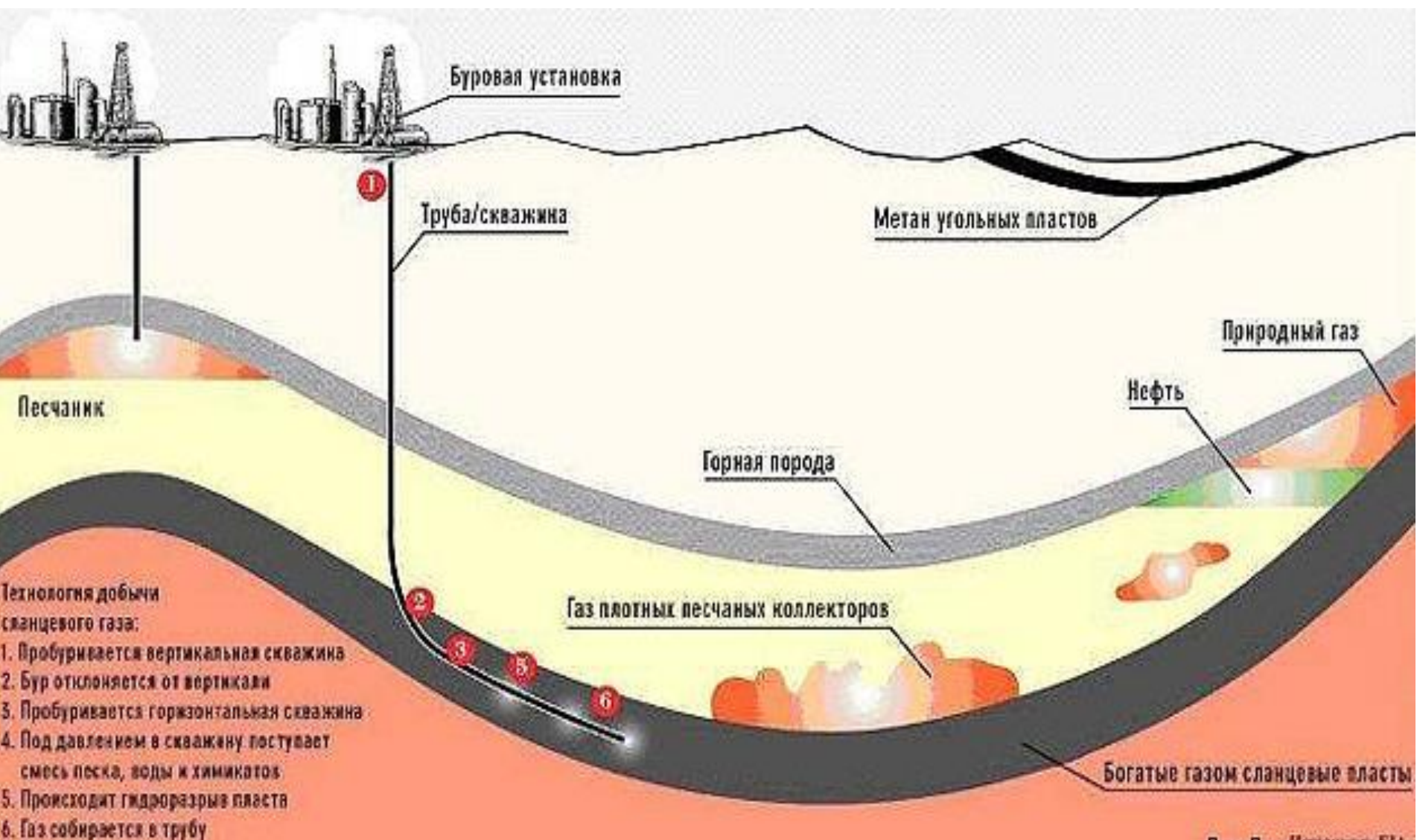
# АЛКАНЫ $C_nH_{2n+2}$


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? ( $62 \times 10^{12}$  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 Гуцина в СОЖ, 3, 1998)

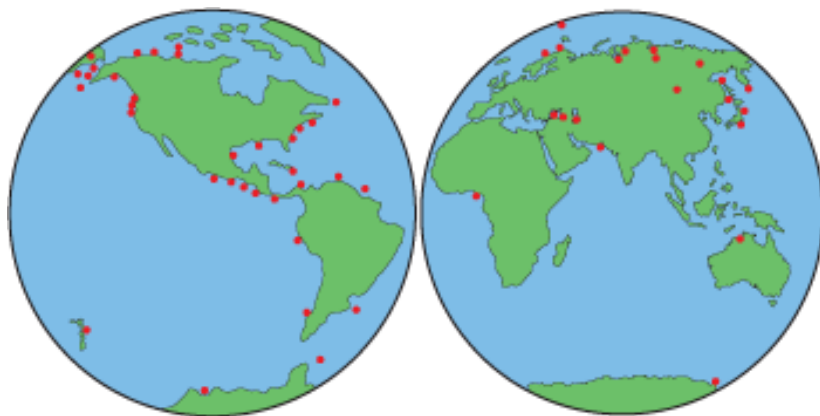


Рис. 2. Разведанные месторождения природных газовых гидратов на Земле

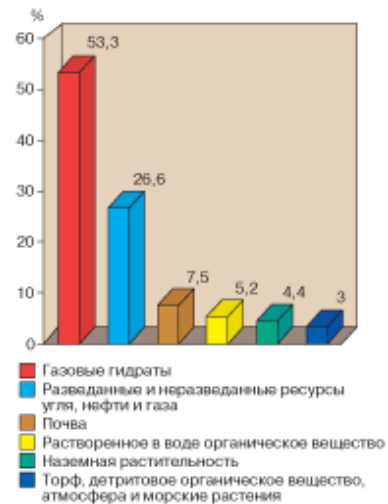


Рис. 3. Распределение органического углерода на Земле (исключая рассеянный в виде битума и керогена) [6]

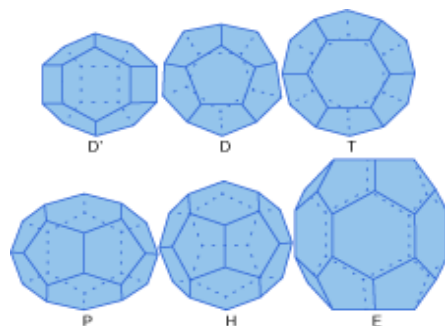


Рис. 4. Полости-многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью; взаимосвязь между числом вершин (V), граней (F) и ребер (E) в выпуклых многогранниках дается формулой Эйлера:  $V + F = E + 2$ )

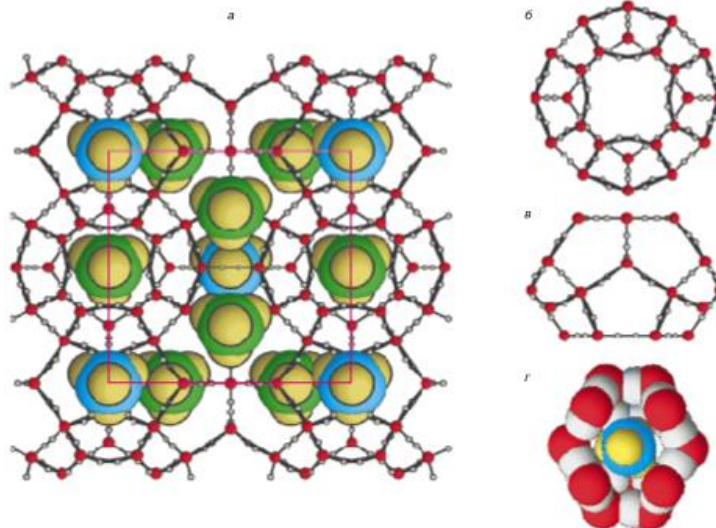


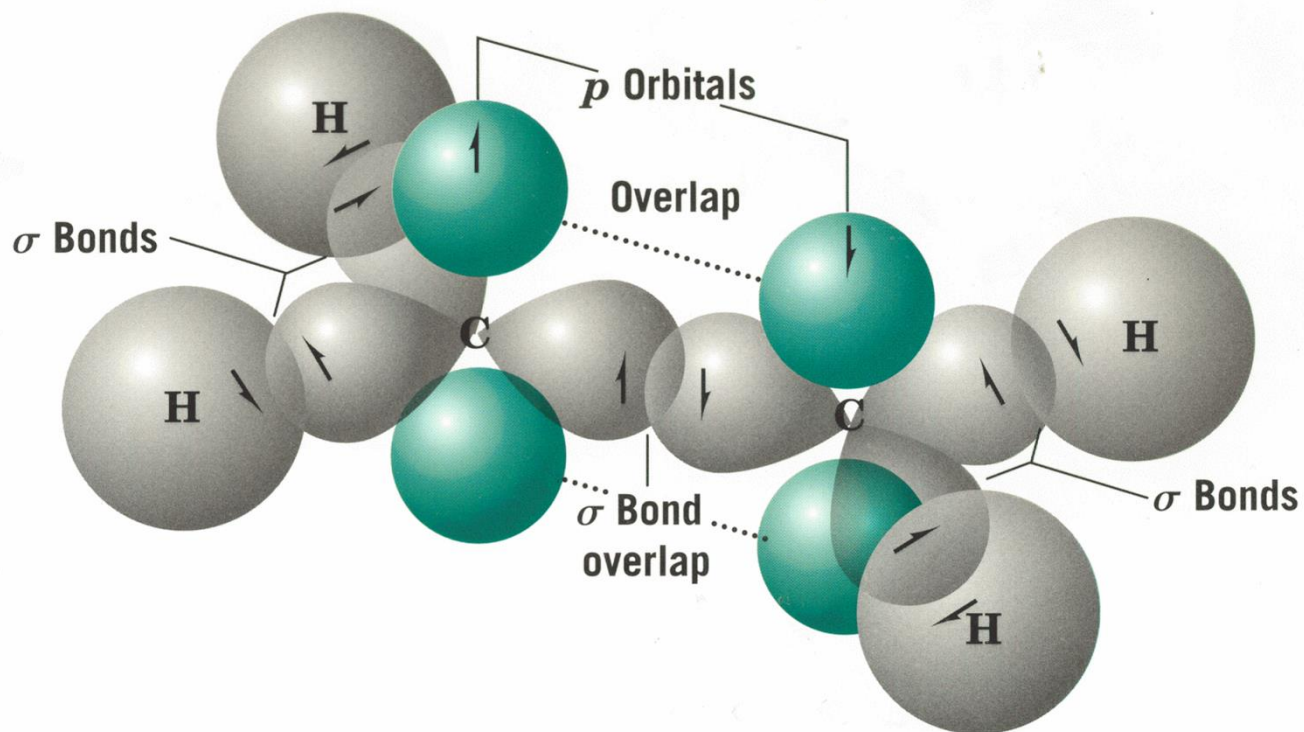
Рис. 5. а – структурный фрагмент KC-I с молекулами метана в D- (голубого цвета) и T-полостях (зеленого цвета) (на рисунке выделена элементарная ячейка); б – и в – T-полость (вид сверху и вид сбоку); г – D-полость с включенной молекулой метана в ван-дер-ваальсовых очертаниях хозяйской и гостевой подсистем



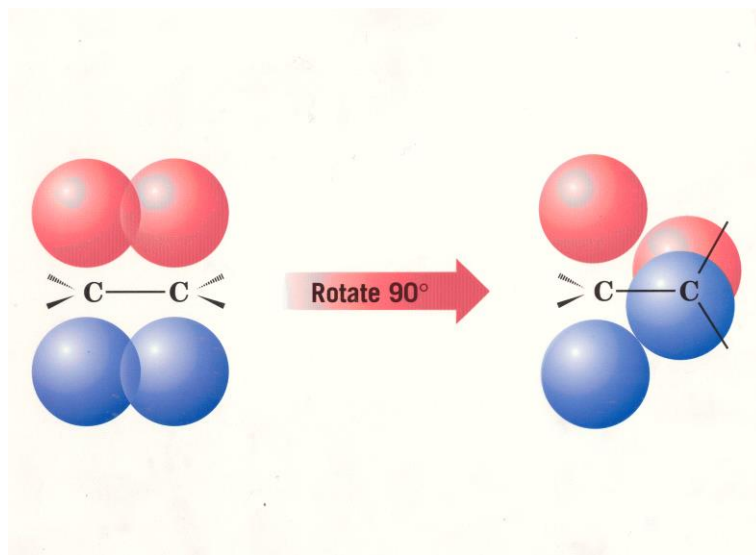
- **Ученые раскрыли тайну Бермудского треугольника**
- По словам профессора австралийского Университета Монаша (Мельбурн) Джозефа Монагана, он и его студент Дэвид Мэй раскрыли тайну Бермудского треугольника. Виновником таинственного крушения самолетов и исчезновения кораблей в этом регионе оказался природный 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.



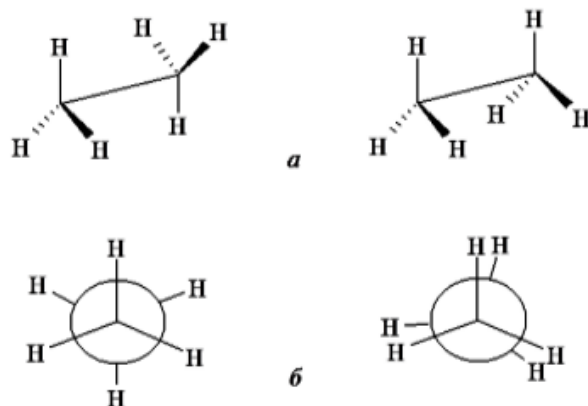
# Этилен. Электронные орбитали.



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



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

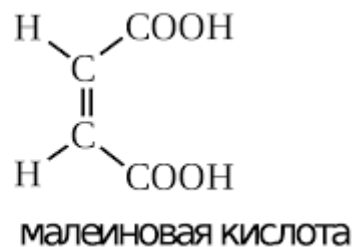
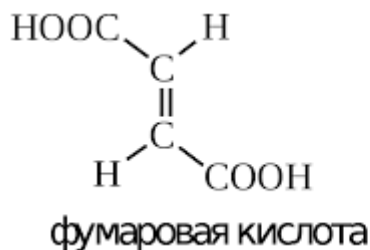


# Цис- транс- изомерия

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 ) 😊



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

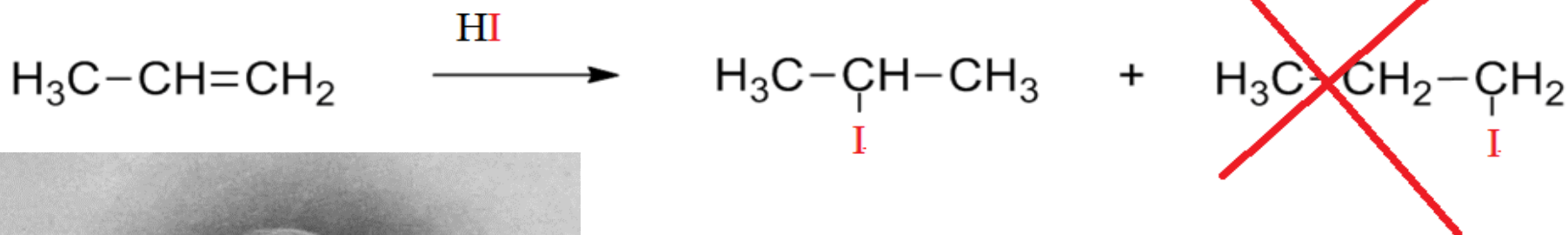
# Понятие об электрофилах и нуклеофилах

**Электрофил** – «любит» электроны, т.е. отрицательный заряд, частичный или полный. Примеры – протон, частицы  $\text{Br}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ , кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ , положительно заряженные ионы металлов, но не  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ )

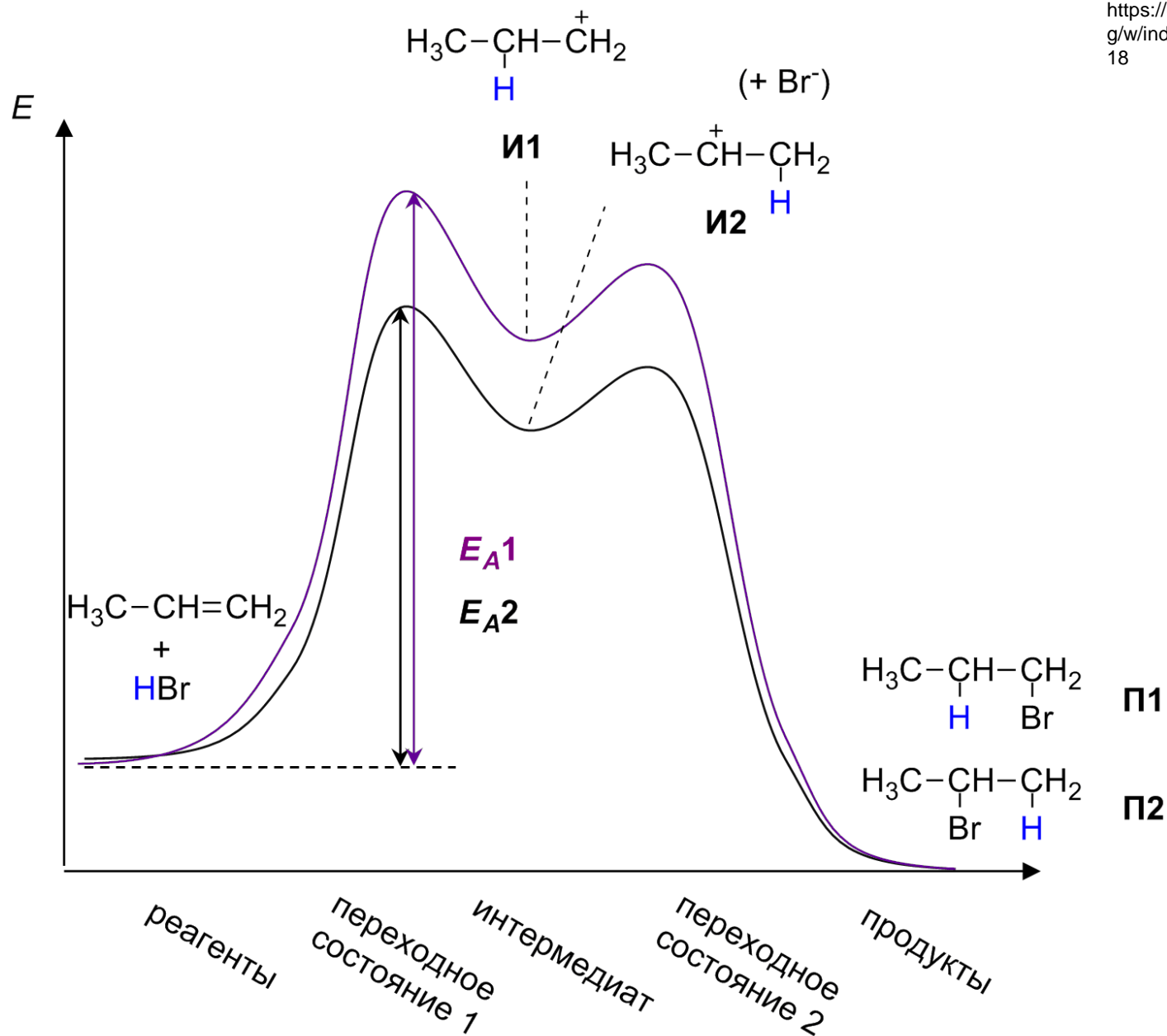
**Нуклеофил** - «любит ядро», т.е. любит положительный заряд, частичный или полный. Нуклеофил имеет неподеленную пару электронов, или даже заряжен отрицательно. Примеры  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_3$  и др. амины, а также многие **анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ )**

Для алкенов и алкинов более характерны ионные реакции

Правило Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода



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



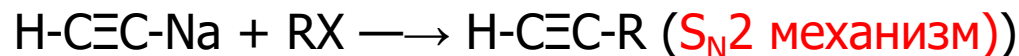
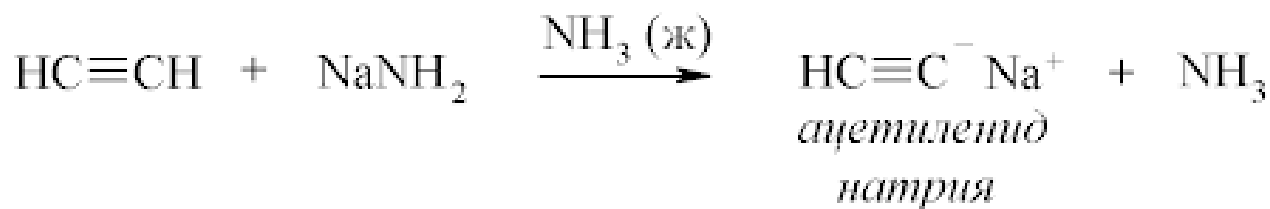
# С-Н кислотность алкинов (ацетиленов). Сравнение их С-Н кислотности с кислотностью других классов соединений




Константы кислотности

Таблица 6-4

Кислота	$K_a^{25} (\text{H}_2\text{O})$	Кислота	$K_a^{25} (\text{H}_2\text{O})$
$\text{HClO}_4$	$> 10^{10}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-H}$	$10^{-18}$
$\text{HI}$	$10^{10}$	$\text{HC}\equiv\text{C-H}$	$10^{-22}$
$\text{HCl}$	$10^7$	$\text{NH}_3$	$10^{-35}$
$\text{HNO}_3$	$10^2$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\sim 10^{-40}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$< 10^{-40}$
$\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$		





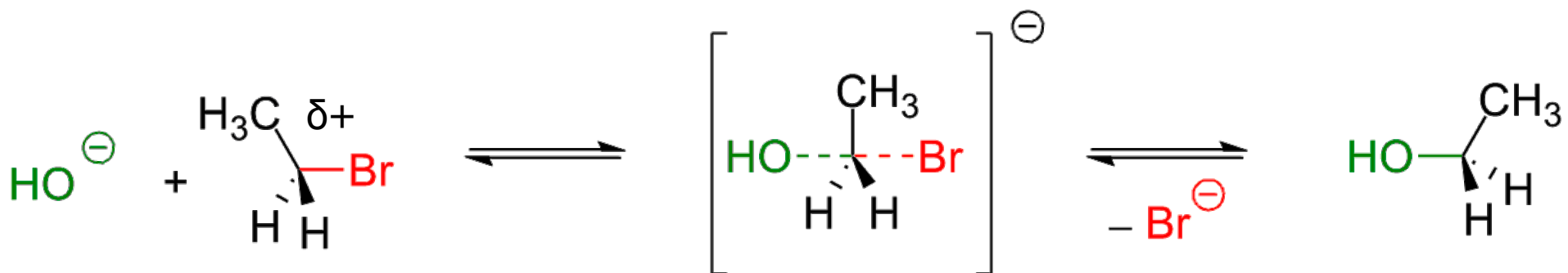


# Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду

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

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

Это  $S_N2$



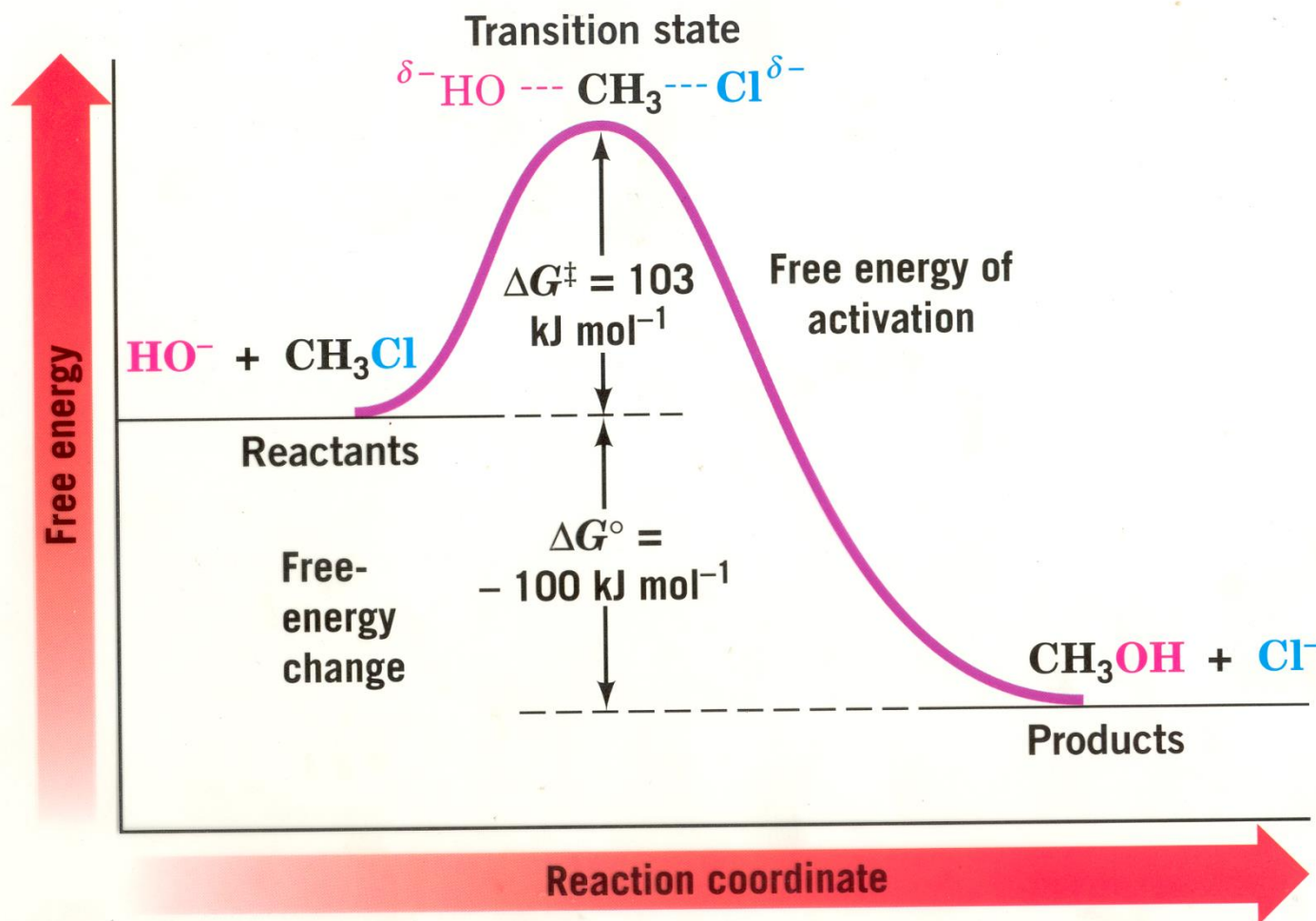
Атака нуклеофила может протекать только с тыла!

Атака с фронта – запрещена. Это следует

из рассмотрения строения молекулярных орбиталей реагирующих частиц.

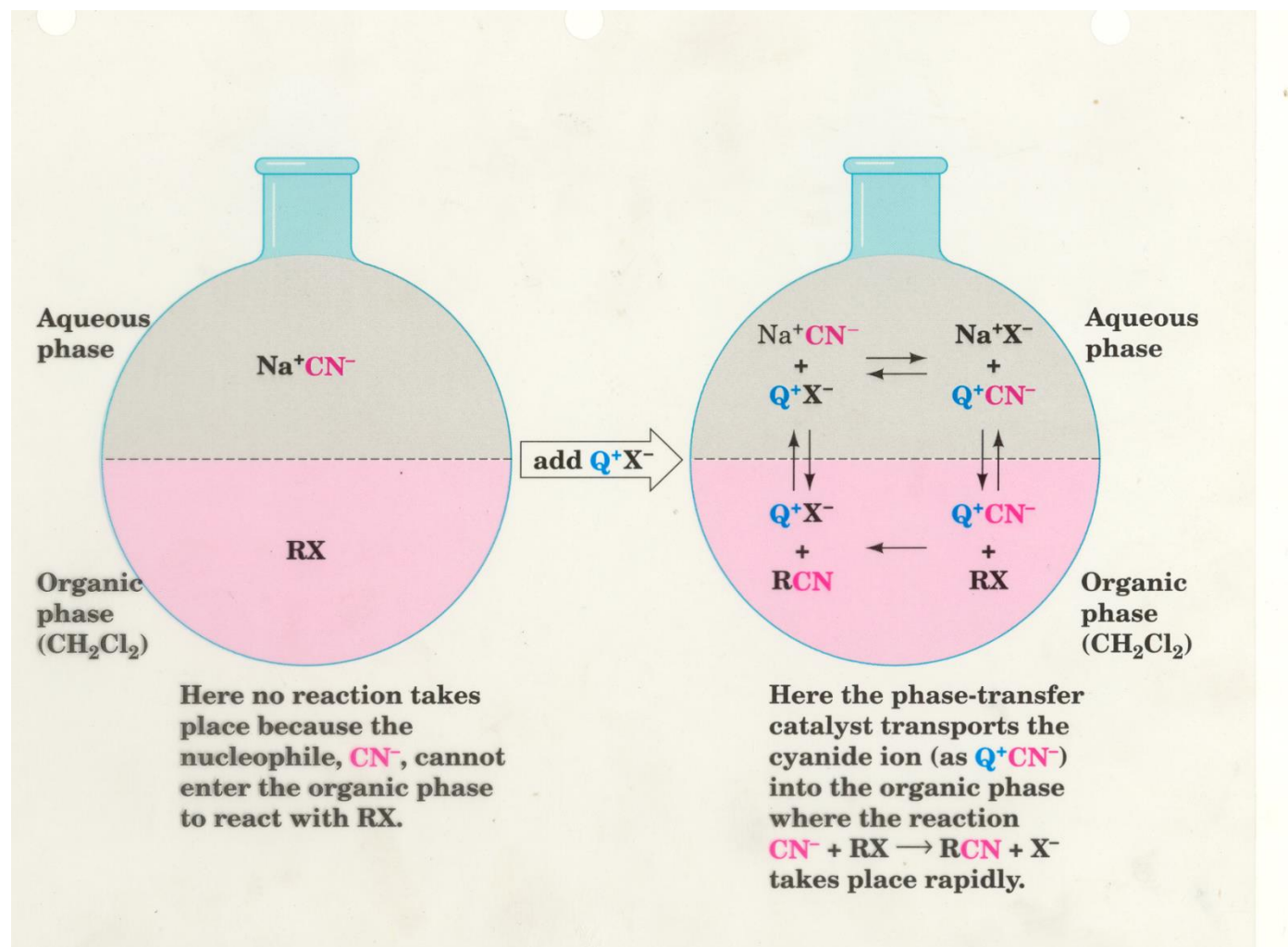
Координата реакции при  $S_N2$  процессе.

НЕТ ИНТЕРМЕДИАТА! Есть только переходное состояние

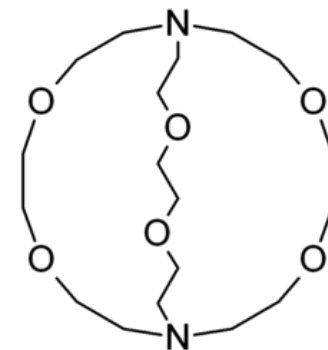
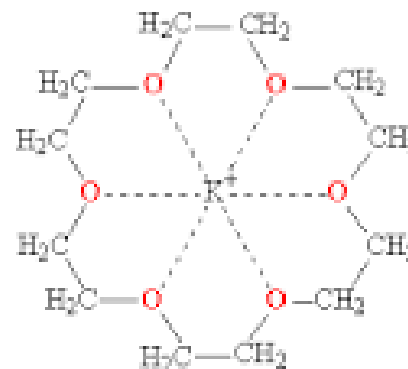
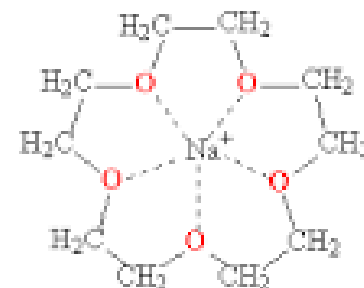
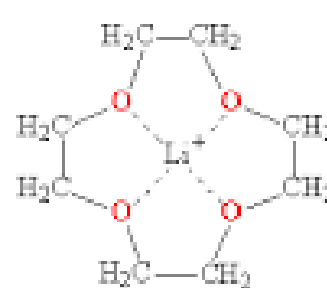
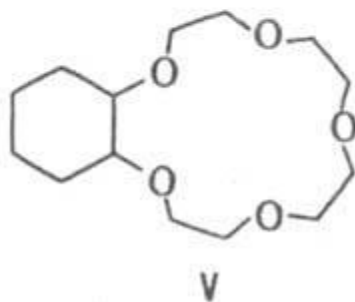
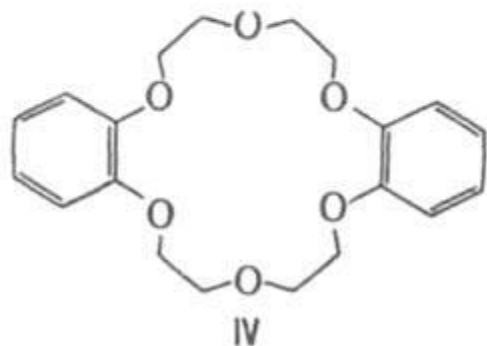
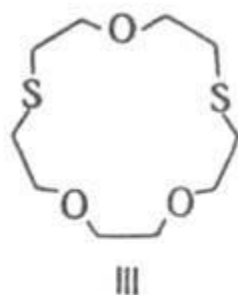
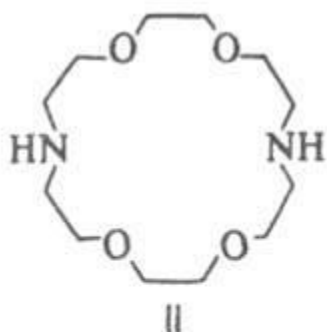
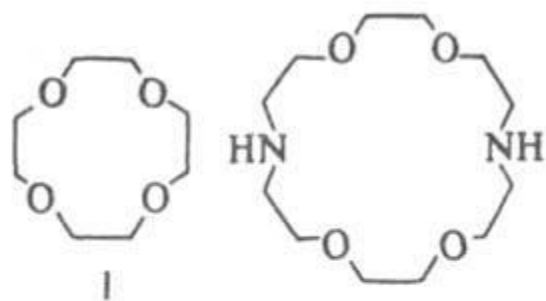


# Межфазный катализ

(генерация «голых» нуклеофилов в неводной среде)



# Краун эфиры и криптанды – катализаторы для межфазного катализа



Другой механизм нуклеофильного замещения.

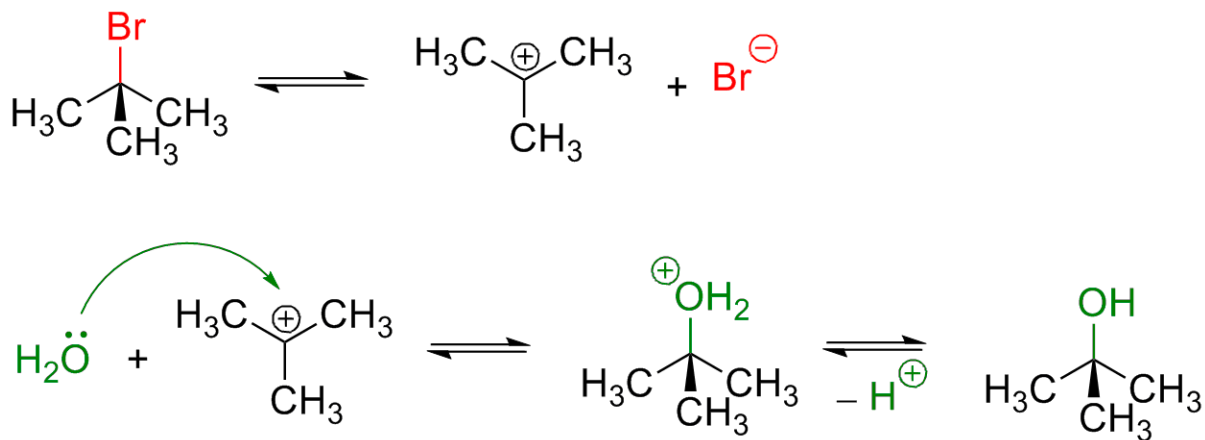
От чего зависит скорость реакции?

Стадия 1 – очень медленная,

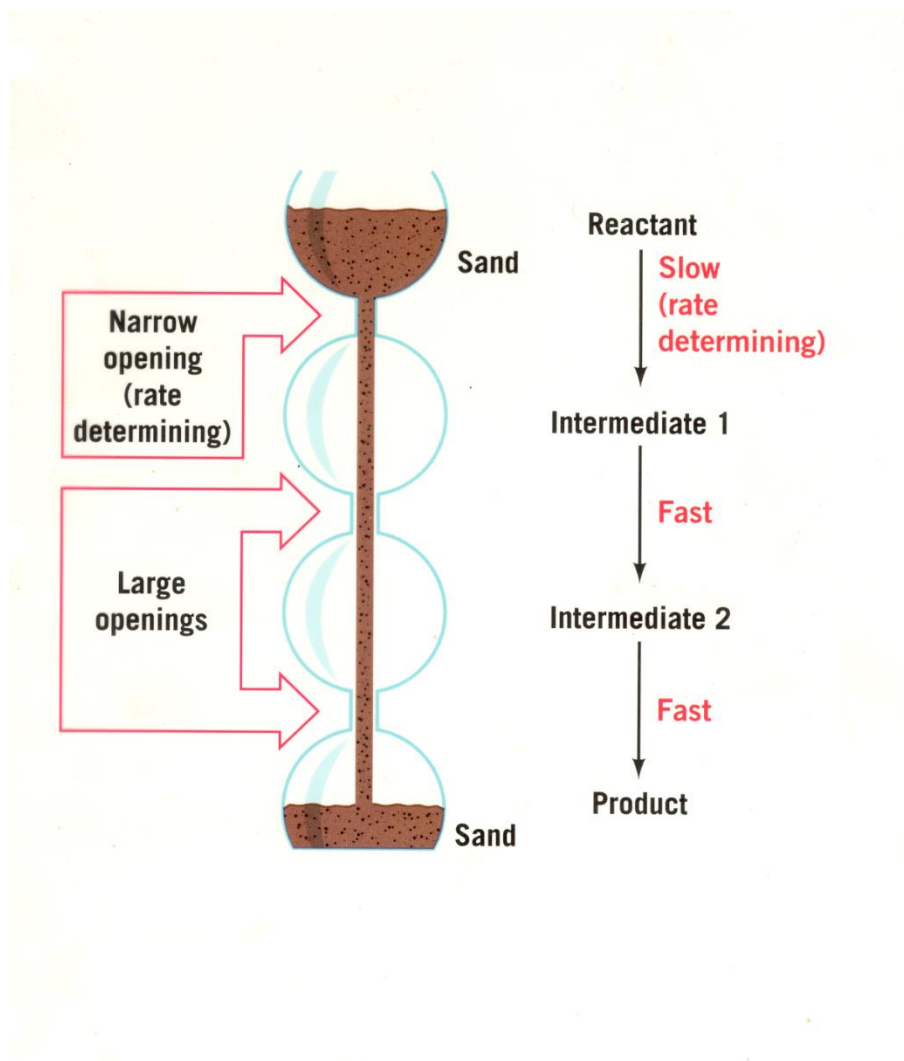
стадия 2 – очень быстрая.

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

**Это  $S_N1$**

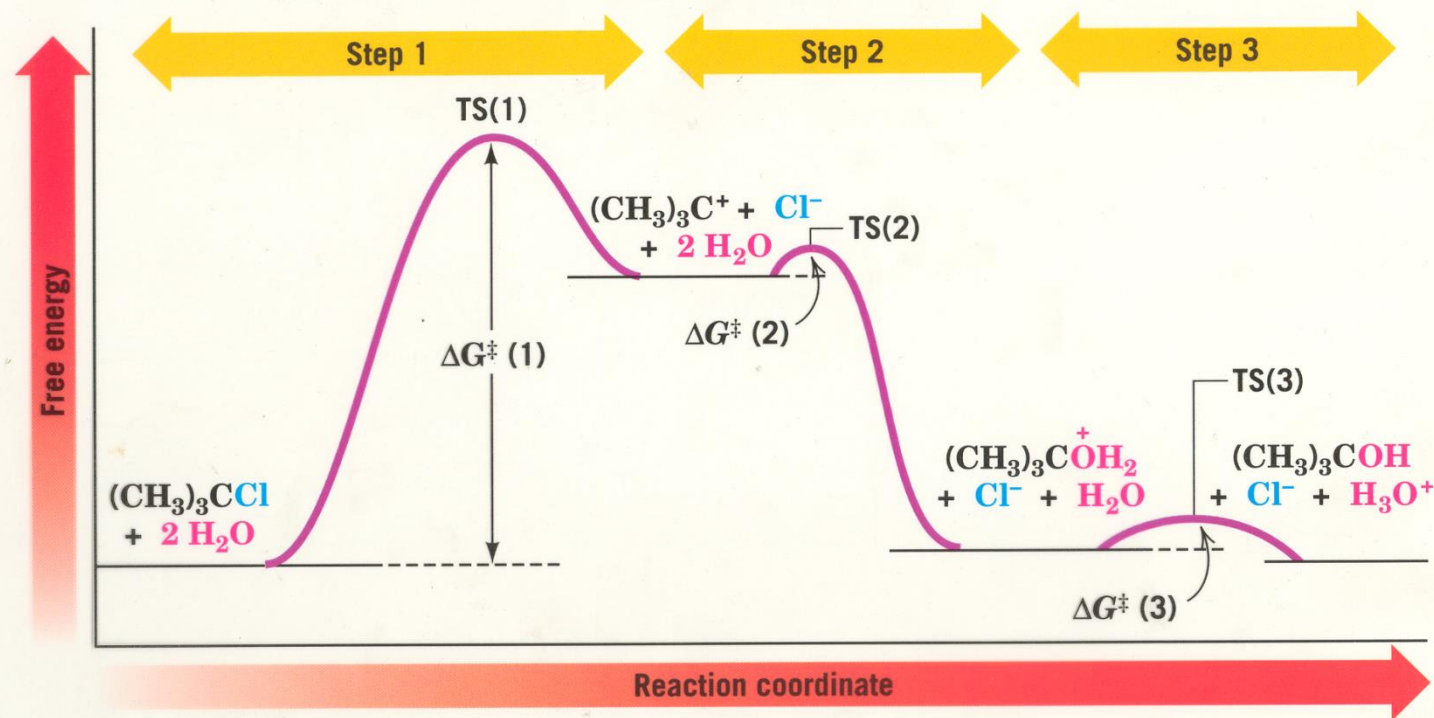


Скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии!

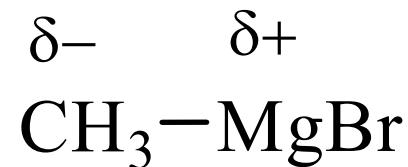
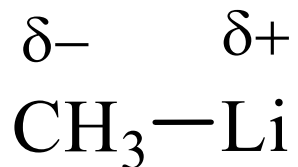
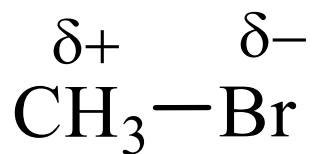




Координата реакции для  $S_N1$  процесса.  
Здесь есть интермедиат!



# Сравнение химических свойств алкилгалогенидов и их металлических производных



# Mg-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

F

## Реактив Гриньяра, 1912

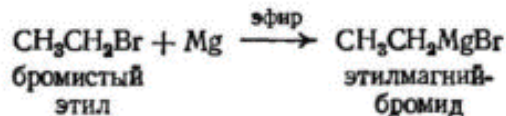
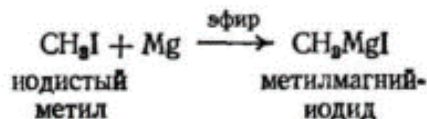


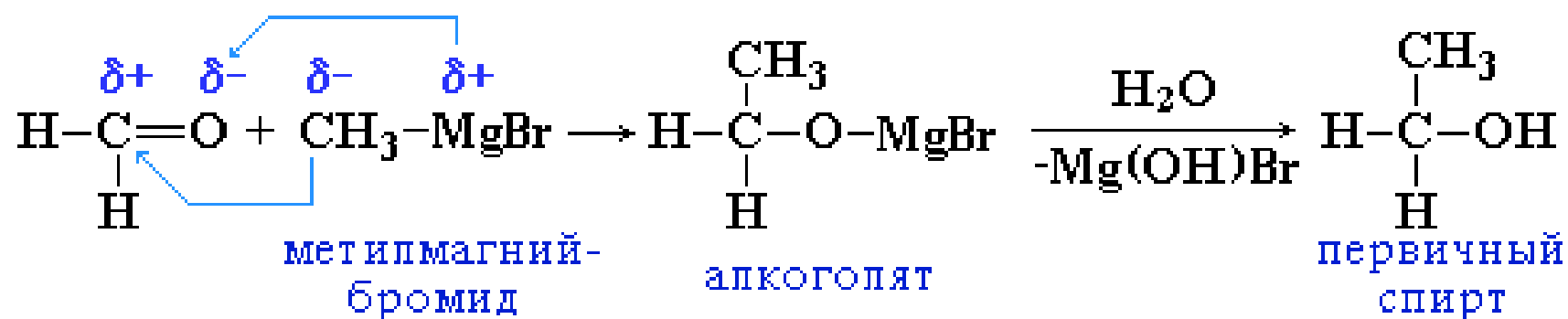
Виктор Гриньяр,  
1871— 1935, Франция  
лауреат Нобелевской  
премии по химии

Магнийорганические химические соединения, например

магнийметилиодид  $\text{CH}_3\text{MgI}$

магнийбензолбромид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ .





# АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

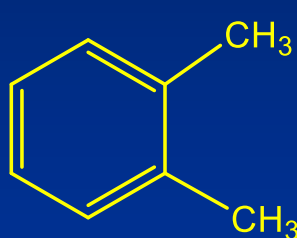
- Алифатические (от греч. *αλιφατικό* - масло, жир) и ароматические (*αρωματικό* - благовоние) соединения (XIX век).
- Запахи ароматических соединений



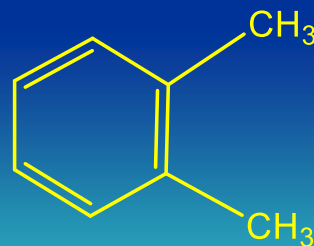
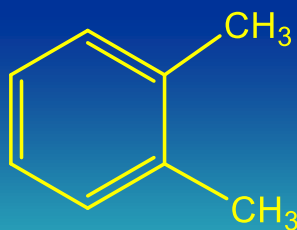
# История открытия бензола. Происхождение названия. Формулы Кекуле



или



Это равновесие? категорически нет!



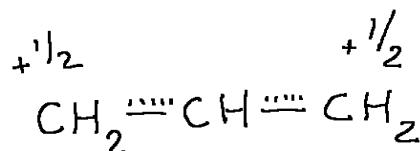
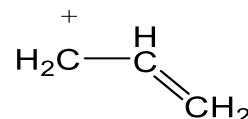
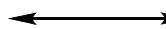
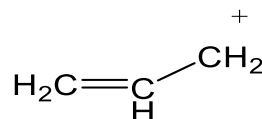
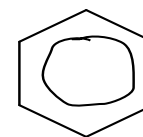
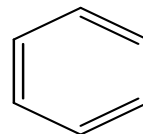
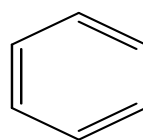
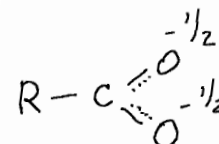
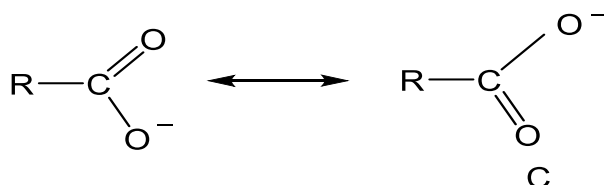
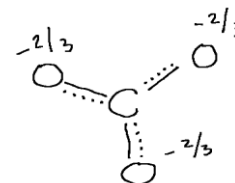
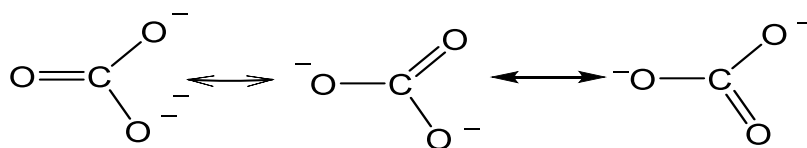
Это т.н. резонанс - суперпозиция несуществующих предельных структур

- 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
- .

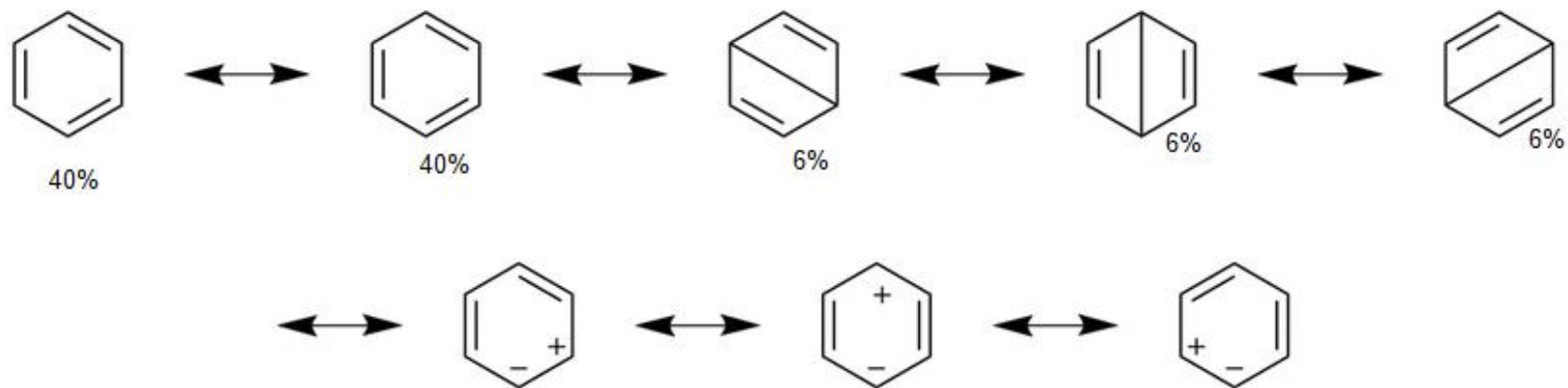




**МЕЗОМЕРИЯ – ЯВЛЕНИЕ, КОГДА РЕАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЫ  
МОЖНО ПРЕДСТАВИТЬ КАК СУПЕРПОЗИЦИЮ АБСТРАКТНЫХ  
ПРЕДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР**



# Метод ВС. Расчет (около 50 структур)



# Метод молекулярных орбиталей Хюккеля.

- Независимое рассмотрение  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей (т.е. образованных  $sp^2$  и  $p$ -орбиталями).
- Учёт только взаимодействия  $p$ -орбиталей.
- $E_j$  (энергия орбитали  $j$  уровня) =  $\alpha + m_j \beta$
- $\alpha$  – кулоновский интеграл, (энергия  $2p$  орбитали),
- $\beta$  – 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,  $n=0,1,2,3.....$



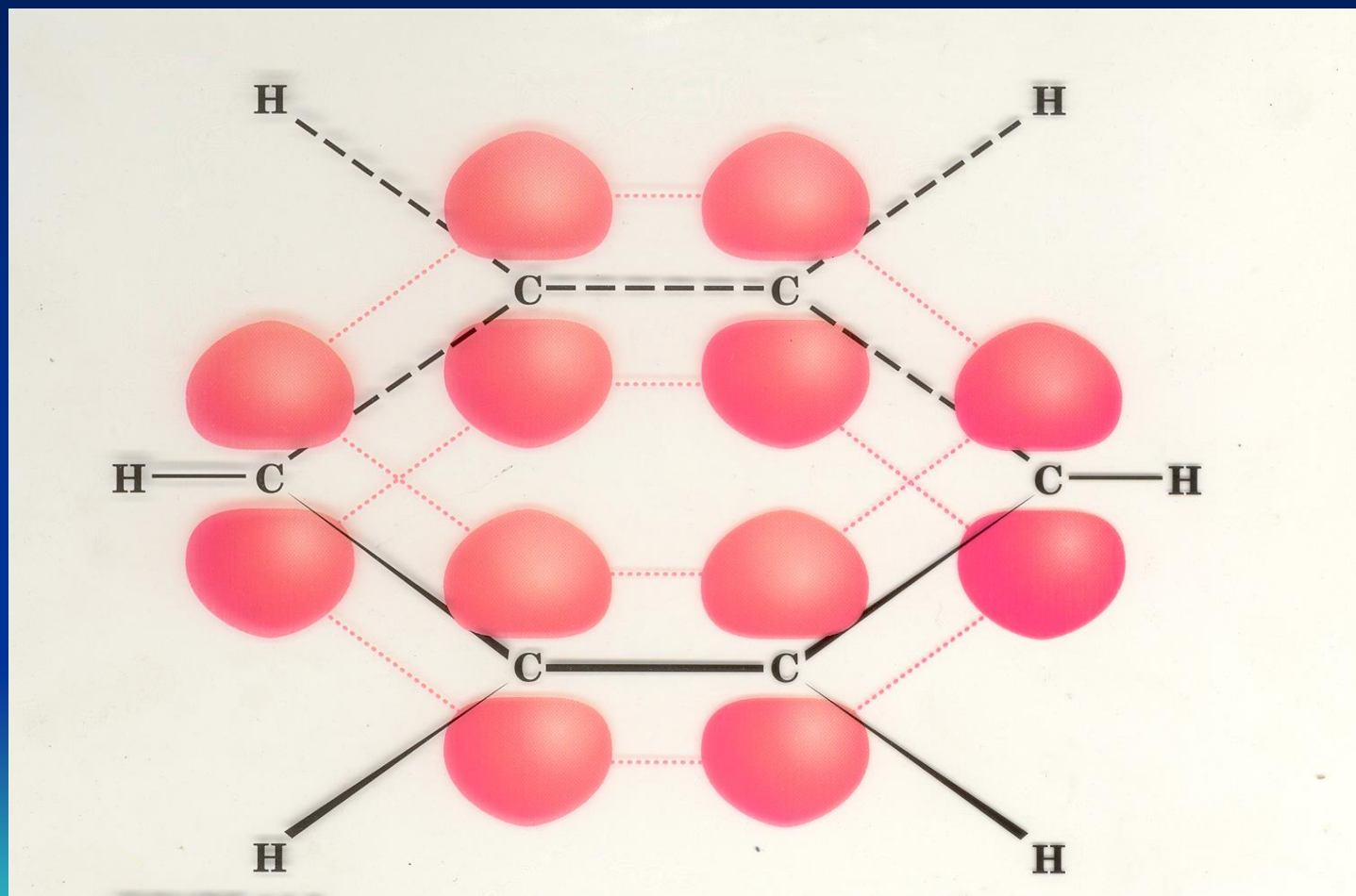
## Что же такое ароматичность?

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

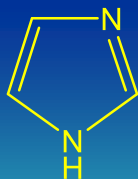
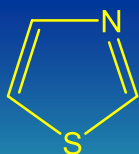
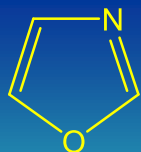
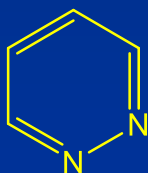
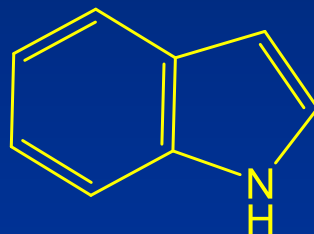
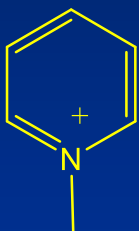
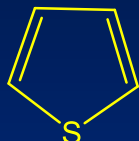
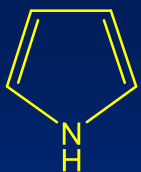


# Строение бензола.

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



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





# Антиароматические молекулы



4



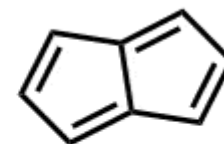
4



4



4

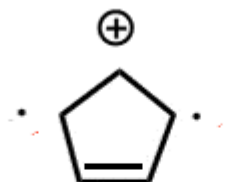


8

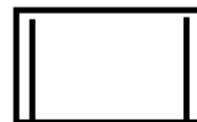
Количество  
электронов

на p-орбиталях  $4n$

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

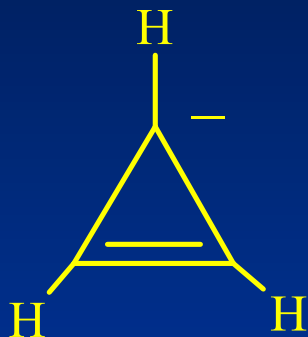


Бирадикал  
зафиксирован при  
-196°C

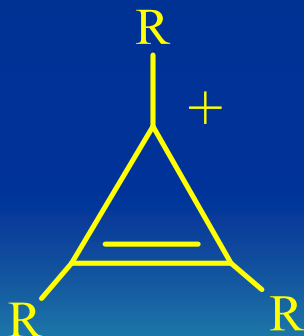


Зафиксирован в аргоновой матрице (ок. 10°K)

## Ароматические и антиароматические ионы

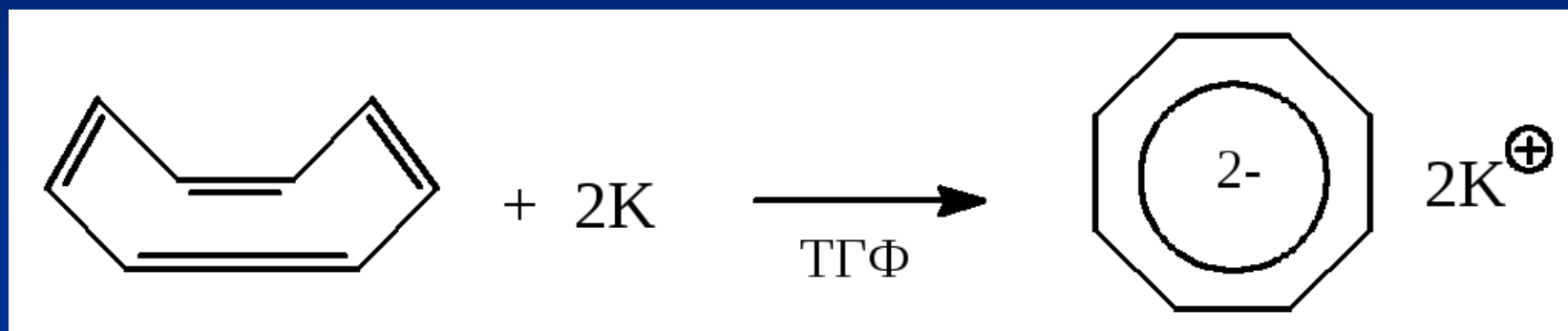


анион,  $4n$  электронов, антиароматичен  
реально не существует



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

## Циклооктатетраен. Реакция с калием



ТГФ – тетрагидрофуран, инертный растворитель, относится к простым эфирам

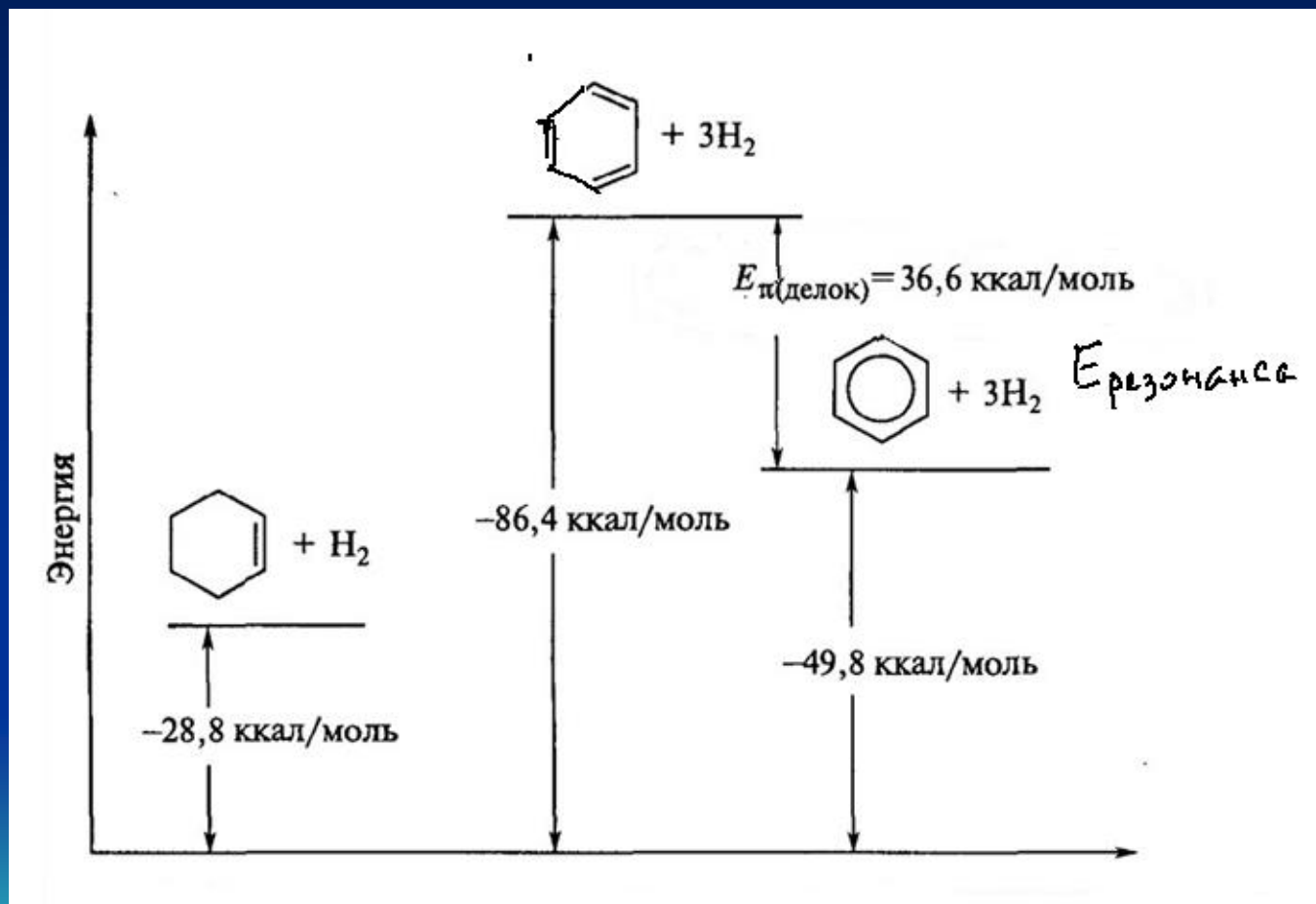
# Критерии ароматичности

- 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?*

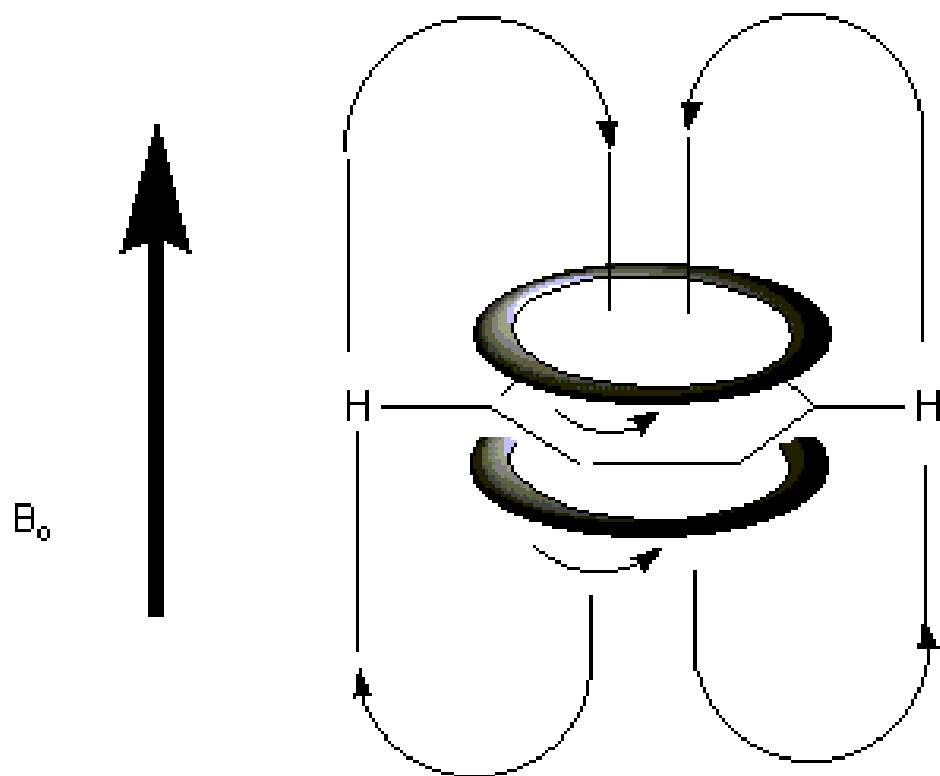


# Магнитный критерий

- 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  $^1\text{H}$  ЯМР.




# Внешнее магнитное поле, кольцевой ток и его собственное магнитное поле



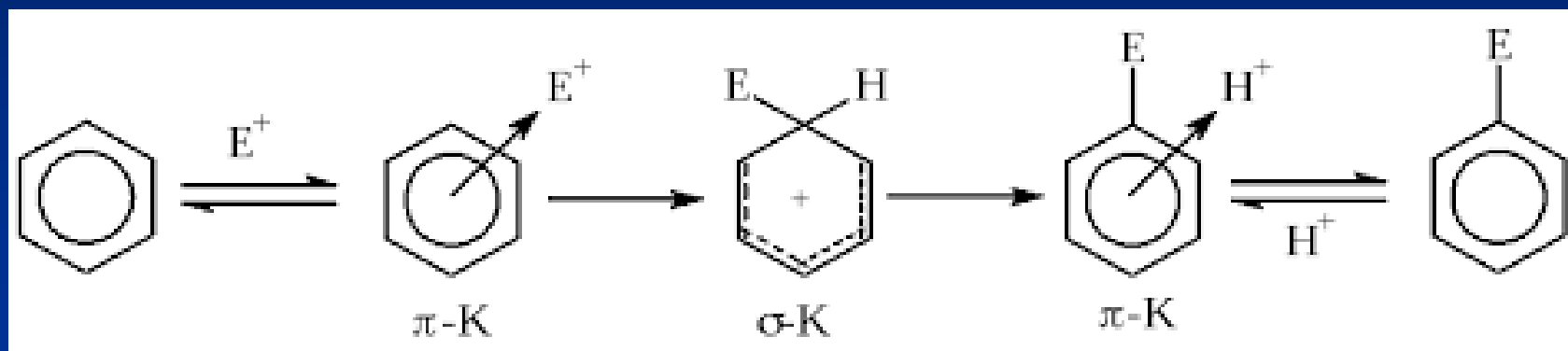
Circulation of  $\pi$ -electrons give rise to ring current opposing field



# 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 (**Е активации!**)

Реакции электрофильного замещения в аренах.  $E = \text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Alk}$ ,  $\text{RC(O)}$  и т д

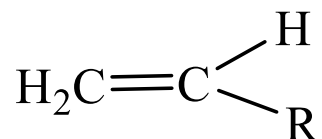
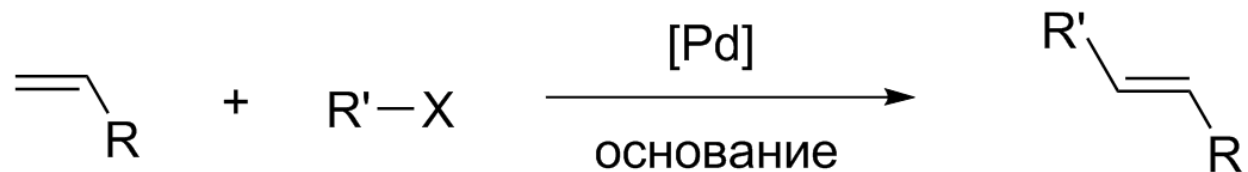


# Важнейшие направления развития химии в начале XXI века (Революция в химии)

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

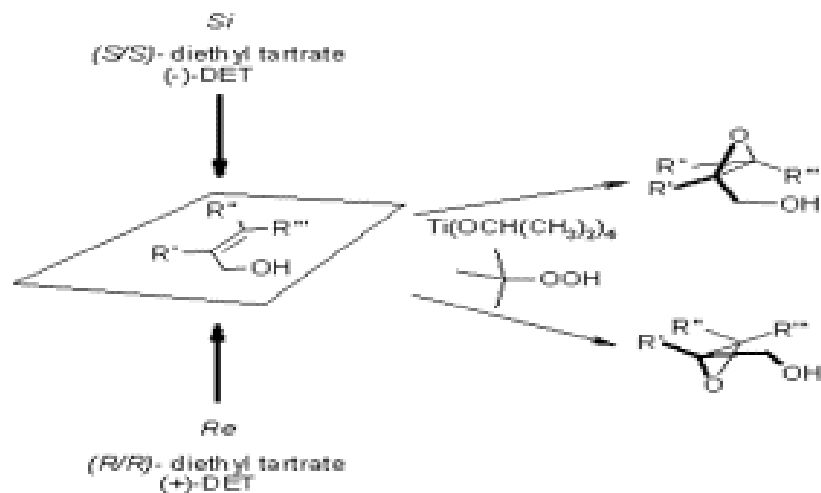
# Использование комплексов переходных металлов для катализа (Pd, Ni, Ru, Rh, Cu и т.д.)

Только один пример - реакция Хека

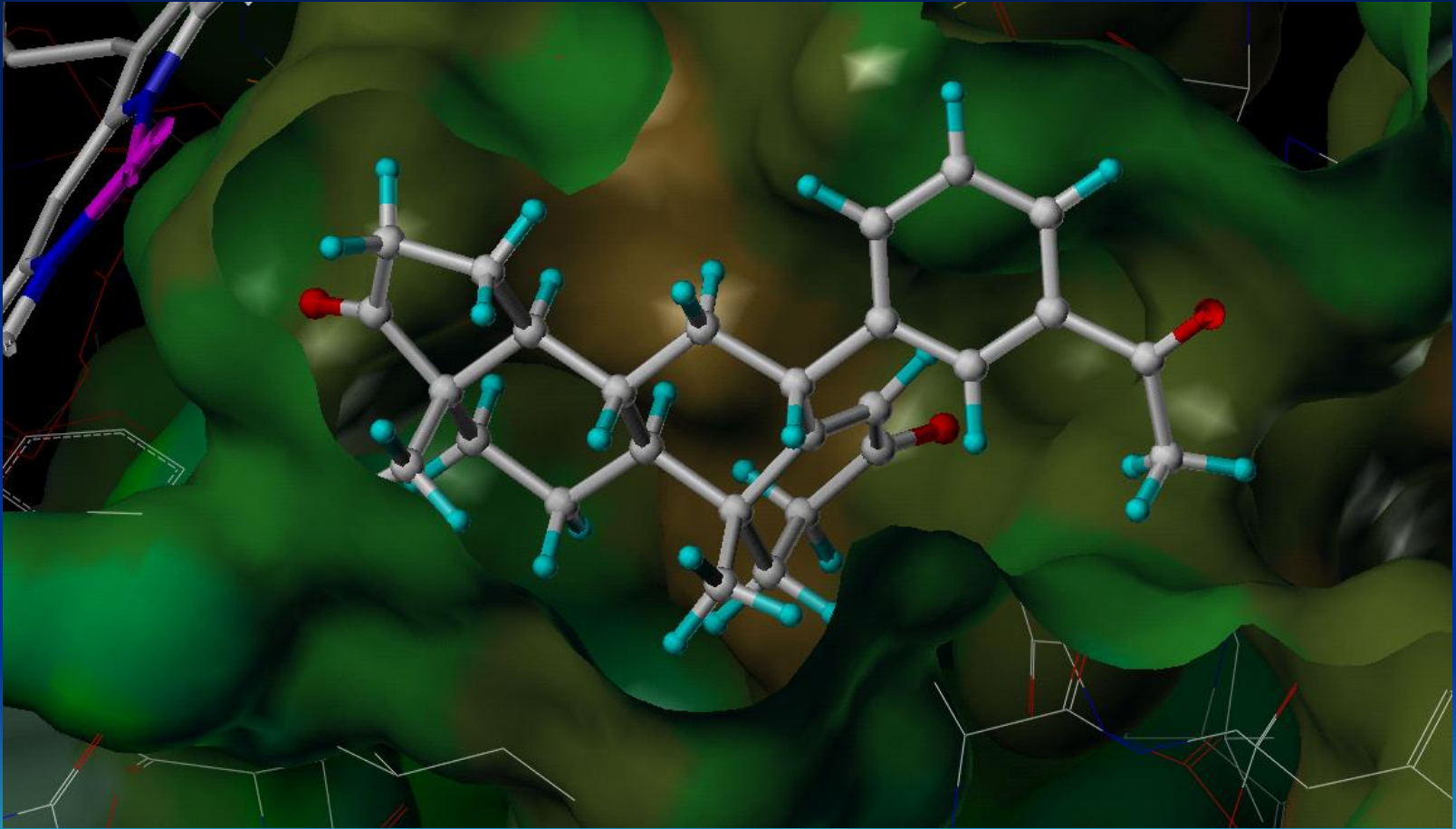


# Стереоселективный синтез.

## 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.



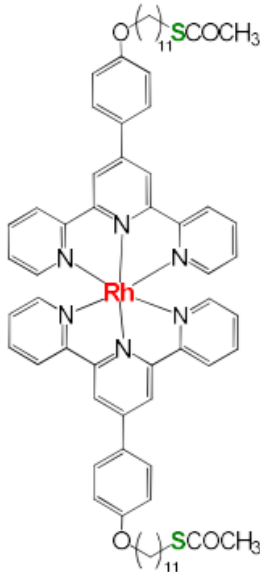
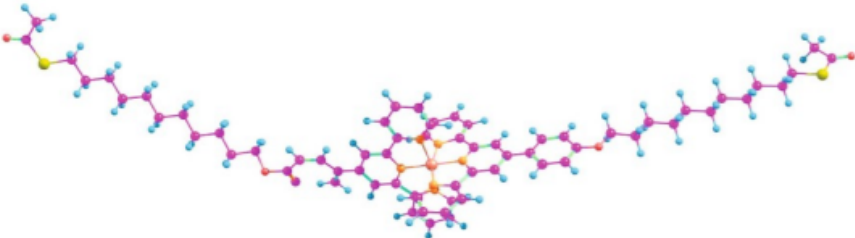
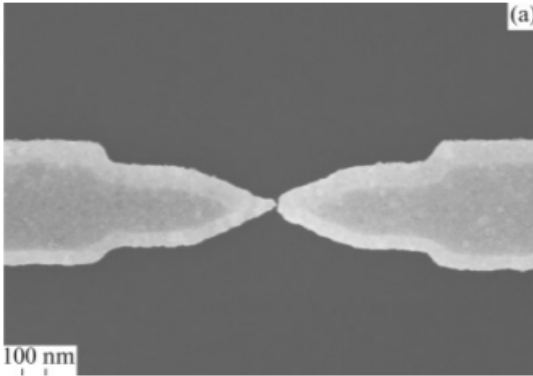
		
<p>Комплекс А</p>	<p>Молекулярная структура комплекса А</p>	<p>Зазор между золотыми электродами для встраивания комплекса А (~ 4 нм)</p>

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.