

szv@org.chem.msu.ru

zurabych@gmail.com

szvforhcc@gmail.com – для ВХК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сергей Зурабович Вацадзе
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры
органической химии

- 1984-1991 – Химфак МГУ (2 года армия), Ленинская стипендия (130 руб!!!)
- 1991-1994 – аспирантура, Химфак МГУ
- 1995 – кандидатская диссертация по конформационным и комплексообразующим свойствам 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов
- 1996-1997 – postdoc, Nottingham, UK
- 2000-наст. вр. – рук. группы по координационной супрамолекулярной химии (лаб. проф. Зыка Н. В.). Сейчас 1 аспирант. Выпущено 5 кхн и 18 дипломников.
- 1994-наст. вр. – устные доклады (> 20) на межд. конференциях и семинарах (Япония, Германия, Мексика, Южная Африка, Англия, Китай, Франция)
- С 2002 – рабочие визиты в UK, Deutschland, USA, France
- 1998 – 2009 - лекции (совместно с проф. Устынюком Ю. А.) у студентов группы физико-химиков, Химфак МГУ
- С 2006 – лекции для студентов 2-3 к. ВХК РАН
- 20 февраля 2008 г. – защита докторской диссертации «Полидентатные органические и комплексные лиганды в дизайне и синтезе супрамолекулярных архитектур»
- С 2008 г. – ученый секретарь Научно-образовательного центра по сверхкритическим флюидам
- Научные интересы – много 😊, основные – супрамолекулярная химия, зеленая химия, сверхкритические флюиды

1,2-Diketones
[2+2]-cycloaddition
3-Quinuclidinone
Aldol Reaction
Alkynes
All_Networks
Anion_Exchange
Aromaticity
Atranens
Azaadamantanes
Azasugar_Glutarimide
Azoles+Py
Benzion+glycol
Beta-AminoKetones
Bipy-acetylene
Bipyridinium
Bismido – all
Bispidines
Bottom-up-SAM
Building Blocks
Cages
Catalysis
Chirality
CO2
Cross-coupling
Cucurbituryl
Cyclopentadienone

Di_Enone cis-trans
Dienones
Dinamic_Synthesis
Electrochemistry
Electron transfer
EnantioReactions
EpoxyKetones
Femto
Formazanes
Fullerenes
General reviews
Grids
Helicates
Host-guest
H-storage
Hydrazones
Indazoles
Inozitol
Ionic Liquids
Luminescence
Macrocycles
Magnetism
Mannich
Metallacycles

Metalloenzymes
Metallophilic
Metathesis
Michael
Mol_Machines
Monoenones
Multicomponent Reactions
Nanotubes
New_Ligands
Non Linear Optics
On Surface
Organic_Synthesis
Organocatalysts
Photochemistry
Photochromism
Piperidine
PNAS_2002
Poly_Ammonium_Salts
Polynuclear
Polythiophenes
Porosity
Porphyrins
p-p stacking
Py-Hydrazines
Pyrimidine
Quinones
Reaction Mechanisms

Reviews
Short supramolecular literature
Single_Mol_Structure
Solvent_Free_Synthesis
Squarate_Croconate
Structures
Synthesis
Tetrazolium
Theory
TREN
Triangles
Trienones
Verdazyl
Weak_Interactions
XPRD_Calculations
Zimmerman

Просьба к концу лекции сдать следующее
(на одном листе):

1. ФИО, группа, контактная информация (телефон, e-mail)
2. Что Вас привлекает в органической химии?
3. Какие именные реакции Вы знаете (не более 5)
4. Каких химиков-органиков Вы знаете, включая области их деятельности (кратко, не более 5)? Времена их жизни...
5. Хотели бы Вы работать в органической химии? В какой области и почему?
6. В какой лаборатории и у какого руководителя Вы работаете (если работаете)?

1. ВВЕДЕНИЕ

1. Что есть органическая химия
2. Структуры органических соединений
3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение. Электронные эффекты
4. Стереохимия
5. Конформационный анализ
6. Кислотность, основность и pK_a
7. Равновесия, скорости и механизмы
8. Установление механизмов реакций

Использованная литература.

1. Clayden, Greeves, Warren, Wothers “Organic Chemistry” (**CGWW**) *Oxford UP, 2001*
2. Реутов, Курц, Бутин «Органическая химия» (**RKB**) МГУ, *БИНОМ, 1999-2004*
3. Марч «Органическая химия» (**SM**) *Mup, 1987; Wiley-Interscience, 2001*
4. Кери, Сандберг «Углубленный курс органической химии» (**CS**) *Химия, 1981; Kluwer/Plenum, 2001*
5. Nicolaou, Sorensen “Classics in total synthesis” (**NS-I**) *VCH, 1996*
6. Nicolaou, Snyder “Classics in total synthesis II” (**NS-II**) *Wiley-VCH, 2003*

Рекомендуемая литература.

7. Смит, Бочков, Кейпл «Органический синтез. Наука и искусство» (**SBC**)
Мир, 2001
8. «Общая органическая химия» в 12 тт, под ред. Бартона, Оллиса (**BO**)
– for ever 😊 *Химия, 1981-1988*
9. Hoffman “Organic Chemistry An Intermediate text” (**H**) *Wiley-Interscience, 2004*
10. Boger “Modern Organic Synthesis. Lecture Notes” (**B**) *TSRI Press, 1999*
11. Травень «Электронная структура и свойства органических молекул» (**T**) *Химия, 1989*
12. Химическая Энциклопедия (**ХЭ**)
13. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/ustinuk/welcome.pdf>
14. 16. Н.В.Лукашёв, А.В.Чепраков. ПОДРОБНАЯ ПРОГРАММА ОСНОВНОГО КУРСА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ и некоторые дополнительные материалы, демонстрируемые на лекциях.

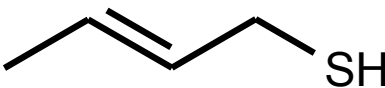
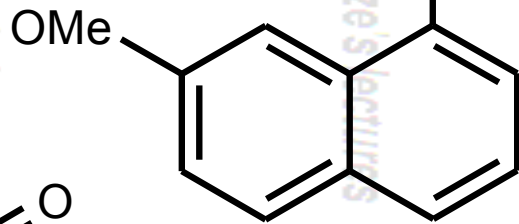
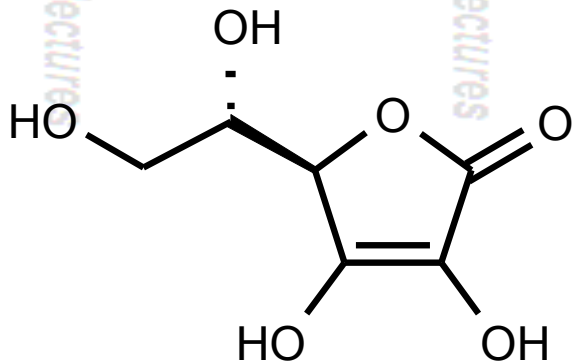
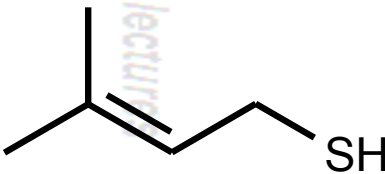
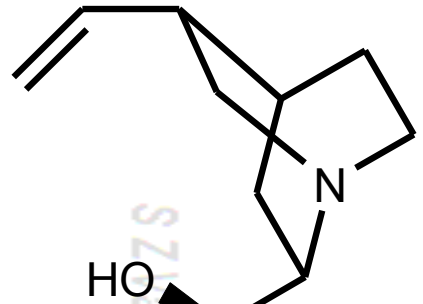
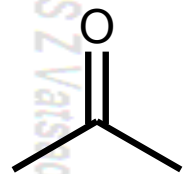
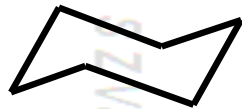
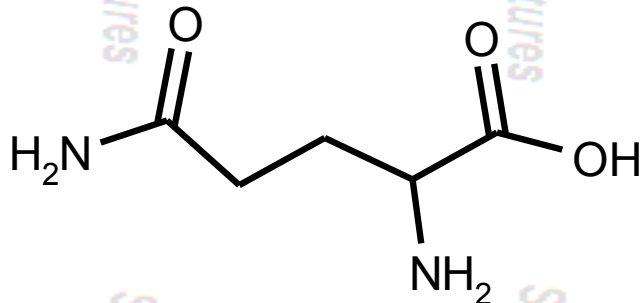
- Введение

- Органические соединения
- Органическая химия и
 - ...Вы
 - ...промышленность
 - ...Периодическая система
- Из истории

1. Что есть органическая химия?

• Что есть органическая химия?

Органическая химия – наука о строении и превращениях соединений, в основе которых лежит *углеродный скелет* – прямые и разветвленные цепи, различные циклы и объемные (каркасные) структуры. Валентности углерода, оставшиеся свободными в углеродном скелете, насыщаются водородом или другими атомами или группами атомов, называемыми *заместителями*.



- Что есть органическая химия?

Элементы первой необходимости: H C N O

Элементы второй необходимости: Li Mg Si P
S Cl Br

Элементы третьей необходимости: B F Na Al
K Ti Cr Cu Zn Se Pd Sn I Os Hg

Что еще?

Задание на дом № 1 – подумать о дополнении списка

Органическая химия решает две основные задачи:

1. Установление структуры и исследование реакционной способности органических соединений (связь первого со вторым – SAR)
2. Направленный синтез соединений с полезными (заданными - ?) свойствами или новыми структурами

Ежегодно число органических соединений увеличивается на 300-400 тысяч. Подавляющее большинство этих новых веществ никогда не существовали в природе. Они синтезированы в химических лабораториях. Органическая химия стремительно расширяет свой предмет и свой особый рукотворный материальный мир, что принципиально отличает ее от большинства других естественных наук.

Области исследования:

1. Выделение и очистка новых соединений
2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования
3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул
4. Развитие теории химического строения органических соединений
5. Создание новых методов установления структуры соединений
6. Развитие систем описания индивидуальных веществ
7. Выявление закономерностей типа «структура-свойство» (SAR)
8. Моделирования структур и свойств биологических активных веществ
9. Поиск новых надмолекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами (супрамолекулярная химия)
10. Исследование стереохимических закономерностей протекания химических реакций
11. Создание технологий получения органических соединений

Нуклеиновые кислоты
Аминокислоты, пептиды, белки
Углеводы, полисахариды
Липиды, включая жиры и терпены
Ферменты
Молекулы чувственного восприятия

Пищевые продукты
Лекарства
Витамины
Алкалоиды

Косметика
Парфюмерия

Моющие средства и пр. бытовая химия

Основной оргсинтез

- Углеводородные топлива
- Полиалканы
- Полиэфиры
- Поликарбонаты
- Полиамиды
- Эластомеры
- Клеи, смолы
- Красители

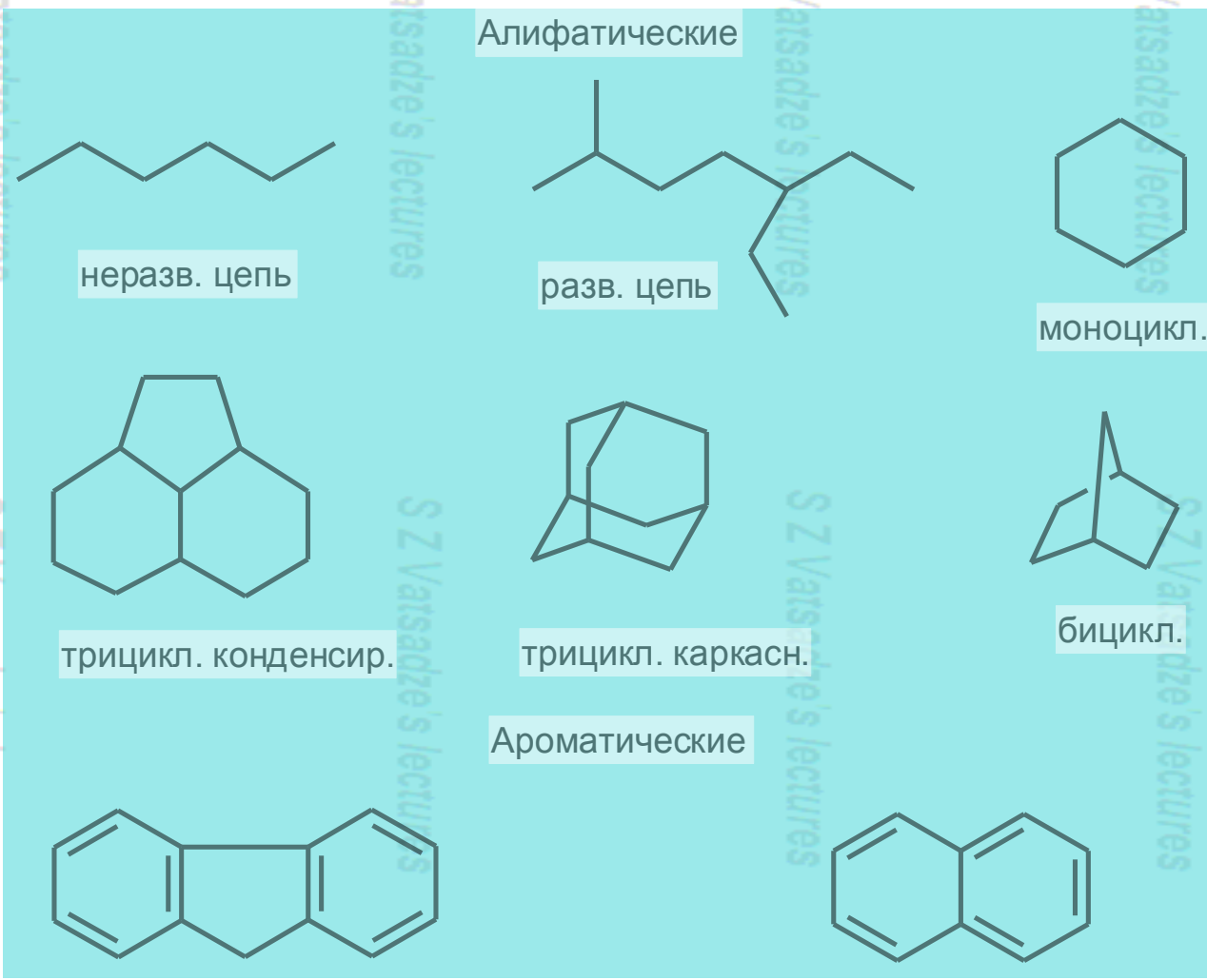
Тонкий органический синтез

- Полупродукты
- Фармпрепараты
- Ингредиенты для косметики и парфюмерии
- Средства защиты растений
- Микроэлектроника
- ????

- Строение органических соединений

- Углеродородный скелет и функциональные группы
- Деление по классам соединений
- Степени окисления атома углерода в органических соединениях
- Переходы между функциональными группами
- Создание связи C-C – важнейшая задача органического синтеза: гомолитический и гетеролитический подход
- Реакционноспособные частицы: карбокатионы, карбанионы, радикалы, карбены, катион-радикалы, анион-радикалы

• Углеводородный скелет и функциональные группы



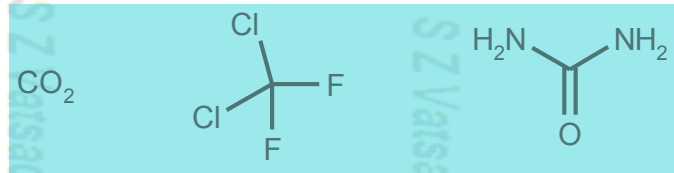
Гетероциклические...

Функциональная группа – атом или характеристически связанная группа атомов, проявляющая одинаковые химические свойства вне зависимости от своего расположения. Обычно определяет принадлежность соединения к тому или иному классу.

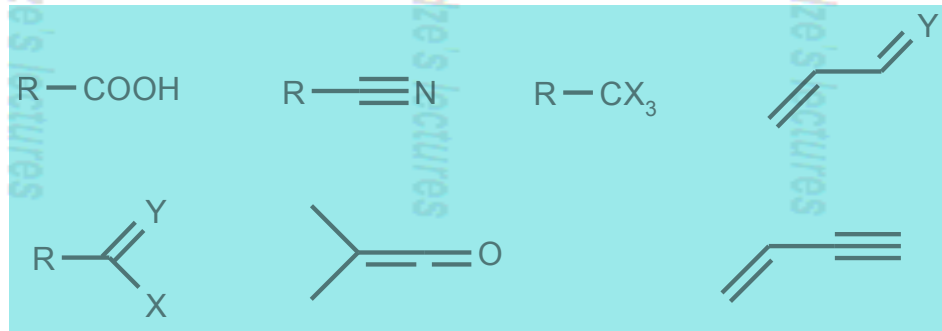
- Углеводороды C_nH_m : алканы, алкены, алкины, диены, полиены, арены
- Кислородсодержащие соединения: спирты R-OH, альдегиды R-CHO, кетоны R-CO-R', ацетали, карбоновые кислоты R-COOH и их производные: амиды, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, нитрилы R-CN
- Азотсодержащие соединения: амины R_3N , имины, имиды, оксимы, гидразоны
- Галогенпроизводные
- Серасодержащие соединения: сульфиды, сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты
- Гетероциклы
- Полифункциональные соединения – самый большой и интересный класс!!! Сахара, аминокислоты, вся ХПС

• Уровни окисления атомов углерода в органических соедине-ях

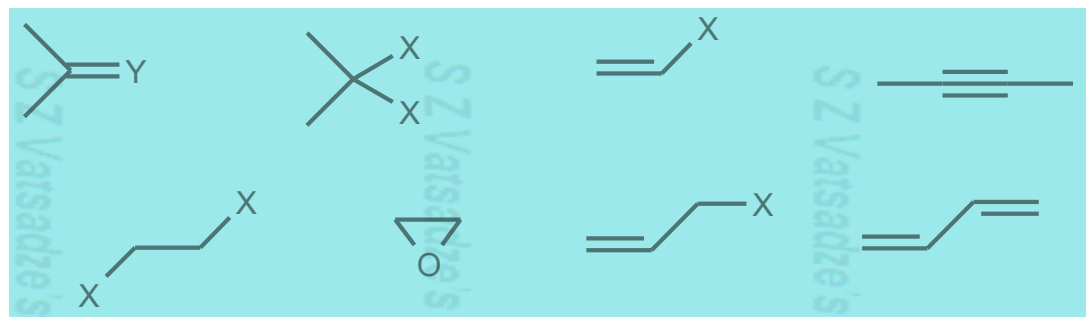
УО CO₂
(алкан – 8e)



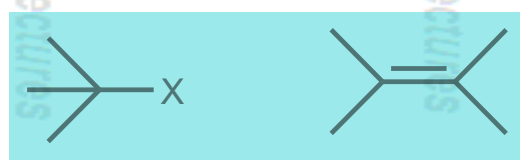
УО RCOOH
(алкан – 6e)



УО кетона
(алкан – 4e)



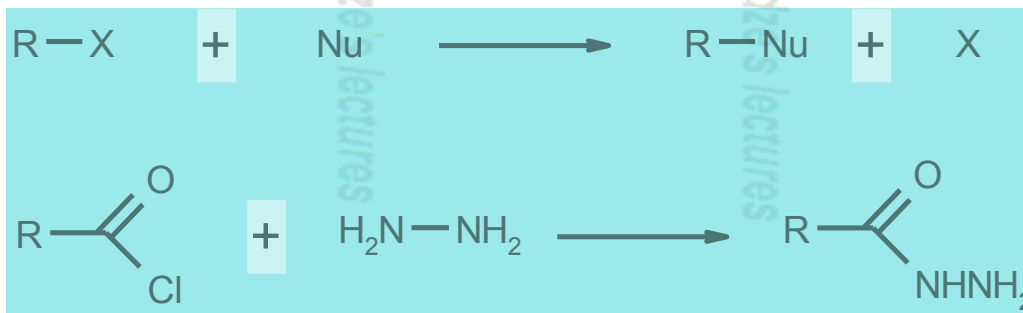
УО спирта
(алкан – 2e)



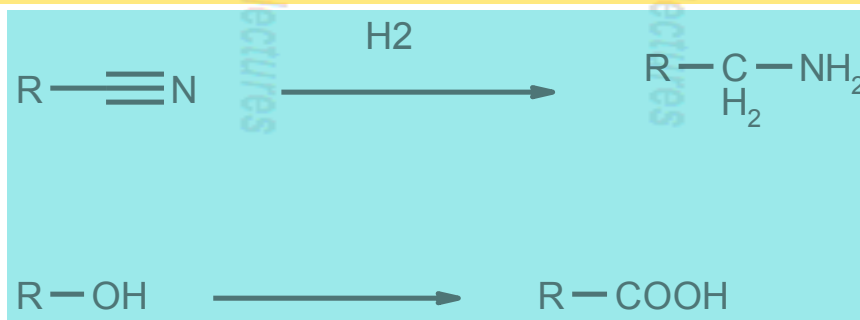
УО алкана

- Переходы между ФГ

Изогипсические – не происходит изменений в уровнях окисления углеродных атомов, затрагиваемых в превращении

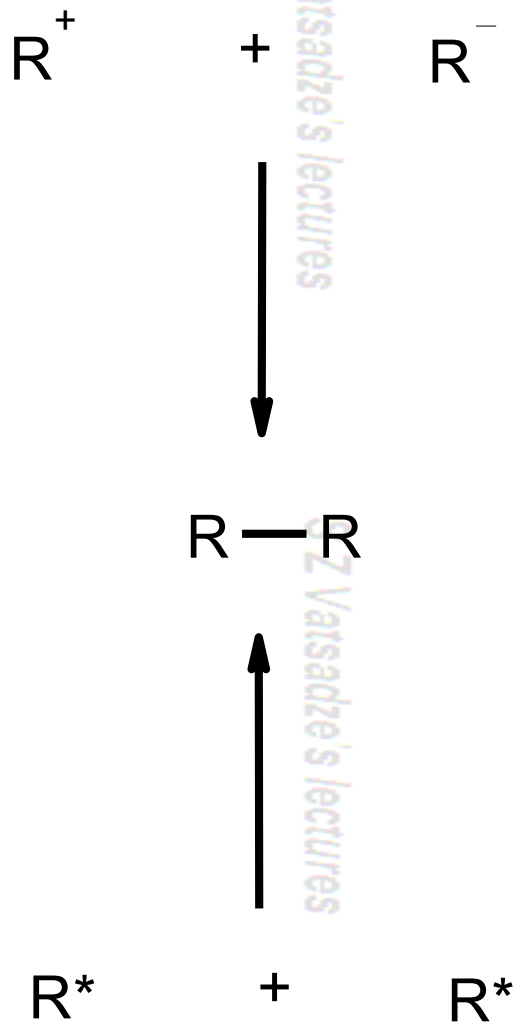


Неизогипсические – происходит повышение уровней окисления углеродных атомов, затрагиваемых в превращении (окисление), или понижение уровней окисления углеродных атомов, затрагиваемых в превращении (восстановление)



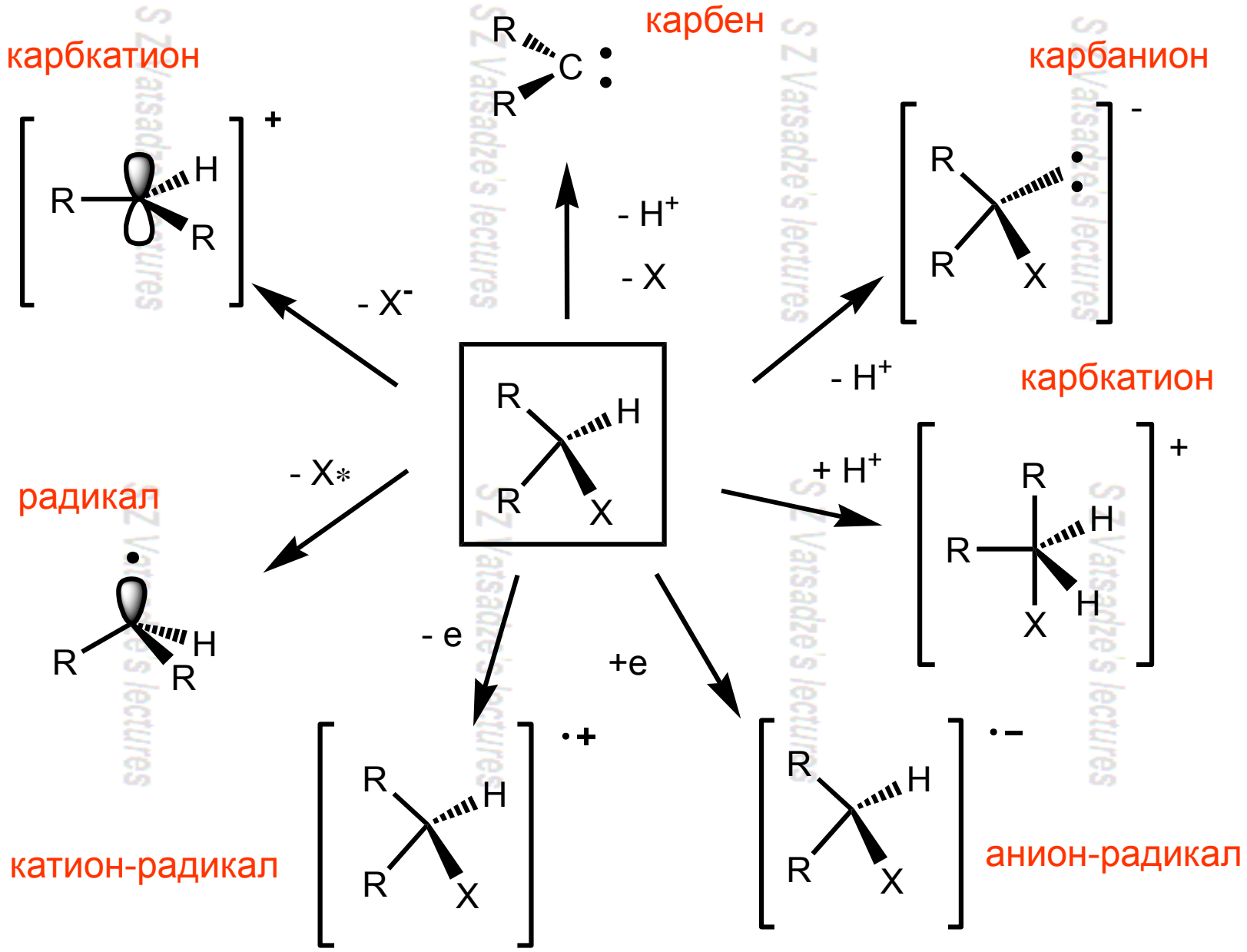
- Создание связи C-C – важнейшая задача органического синтеза

• гомолитический и гетеролитический подход



А есть ли еще?

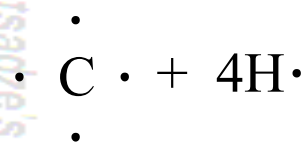
• Реакционноспособные частицы



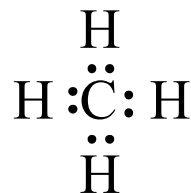
Возбужденные состояния всех перечисленных частиц!!!

- Способы изображения органических молекул

S Z Vatsadze's lectures

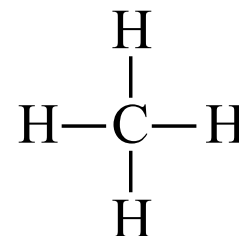


S Z Vatsadze's lectures

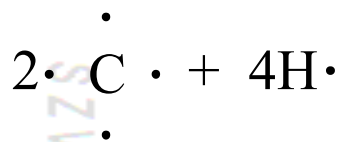


метан

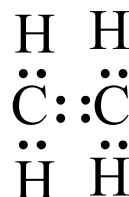
S Z Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures

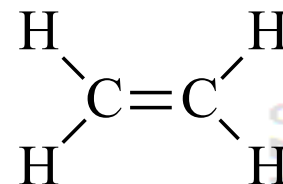


S Z Vatsadze's lectures



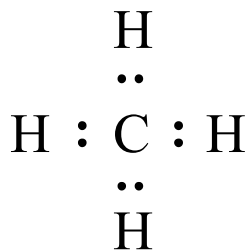
этилен (этен)

S Z Vatsadze's lectures



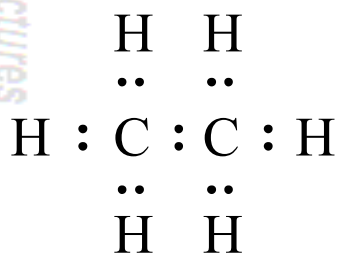
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures



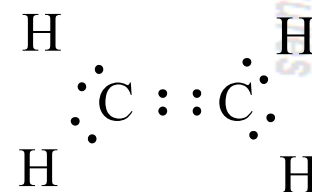
метан

S Z Vatsadze's lectures



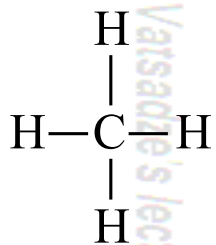
этан

S Z Vatsadze's lectures

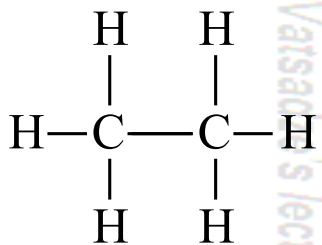


этилен

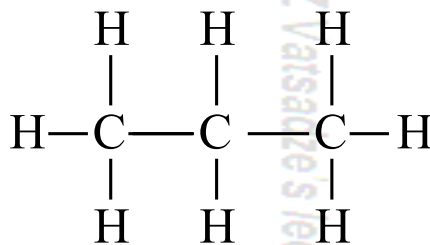
- Способы изображения органических молекул



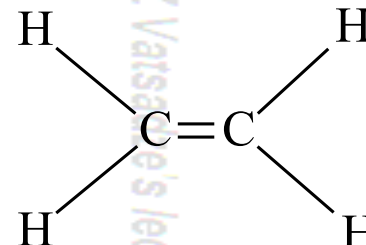
метан



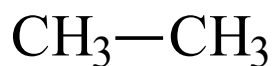
этан



пропан



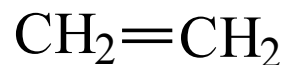
этилен



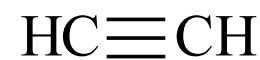
этан



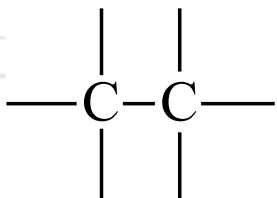
пропан



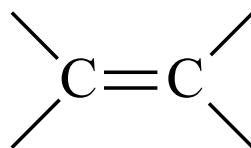
этилен



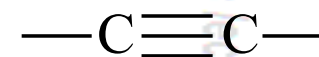
ацетилен



ординарная (простая)
связь углерод-углерод



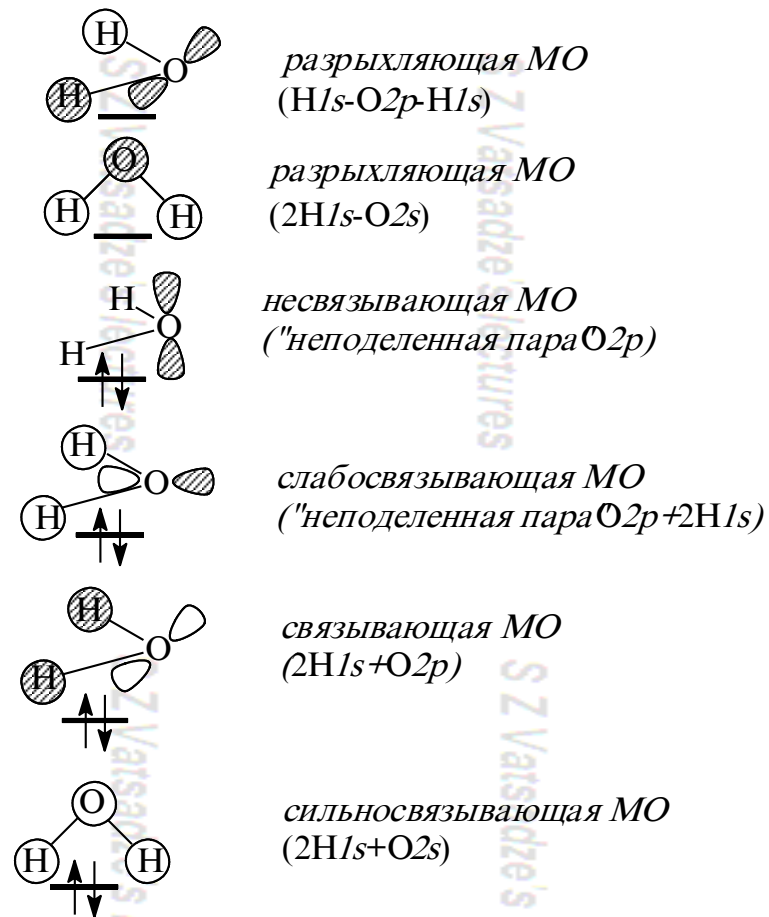
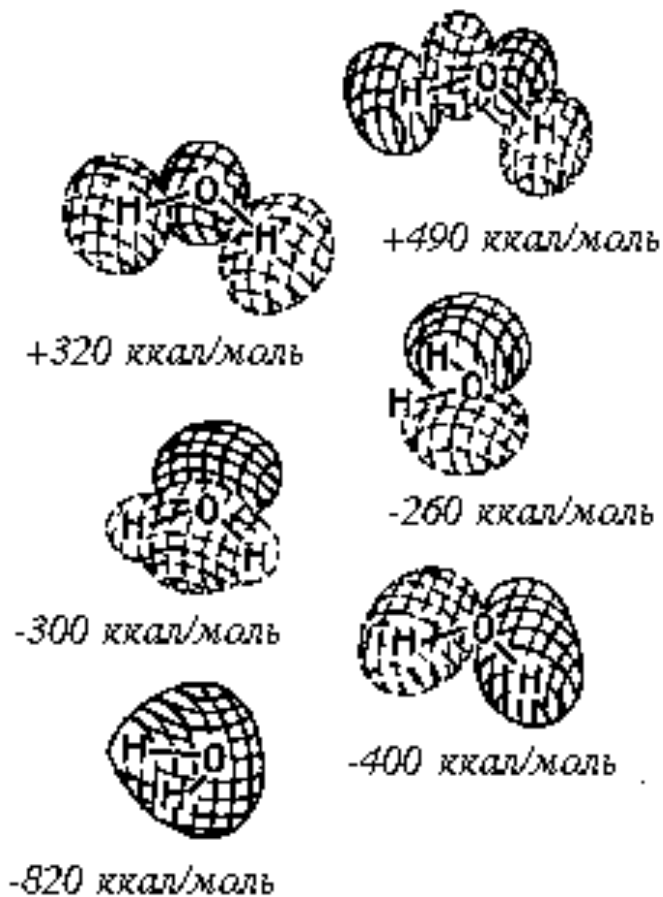
двойная



тройная

кратные связи углерод-углерод

• Строение воды



Потенциалы ионизации воды (эВ)

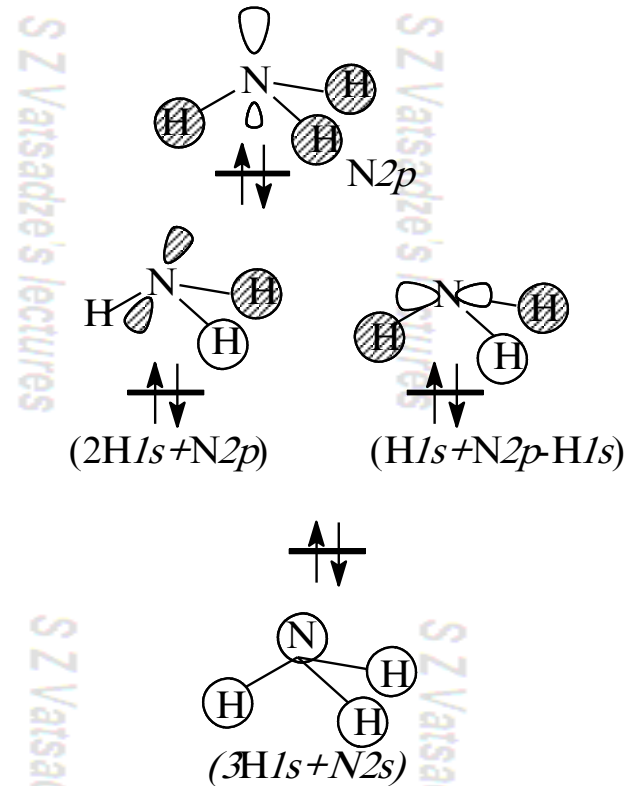
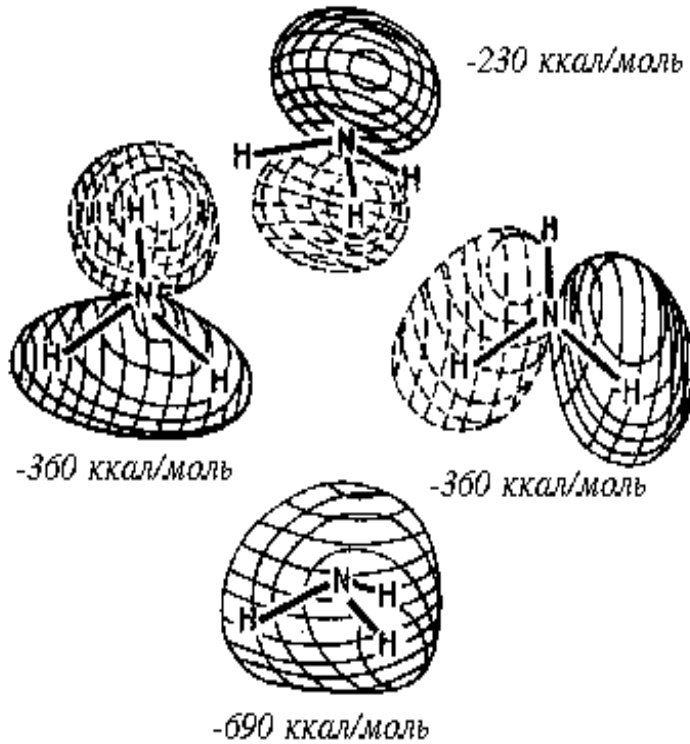
эксперимент:

12.6, 14.7, 18.5;

из расчетов:

11.3, 13.0, 17.4

• Строение аммиака



Потенциалы ионизации аммиака (эВ)

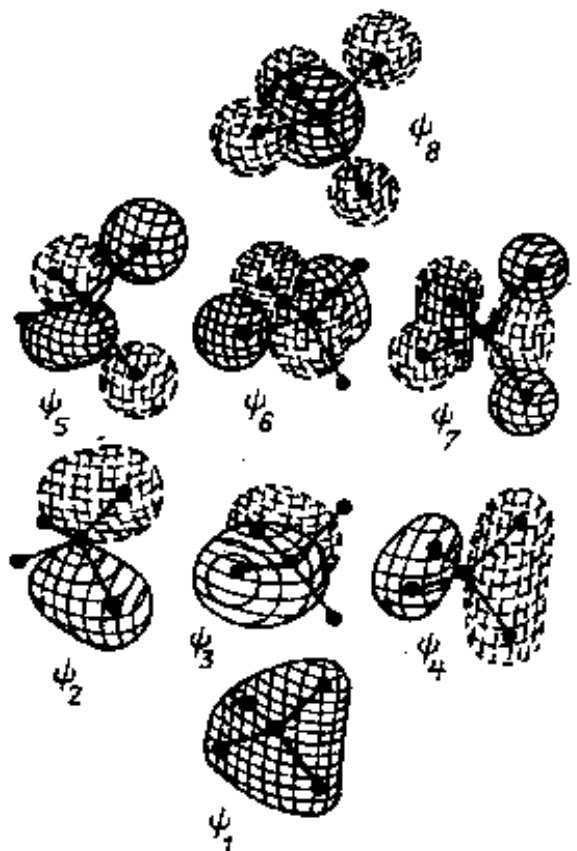
эксперимент:

10.1(10.9) – на 90% $2p_z$ атома N;

из расчетов:

10.0, 15.6, 30

• Строение метана



—
+431 ккал/моль

разрыхляющие

— — —
+402 ккал/моль

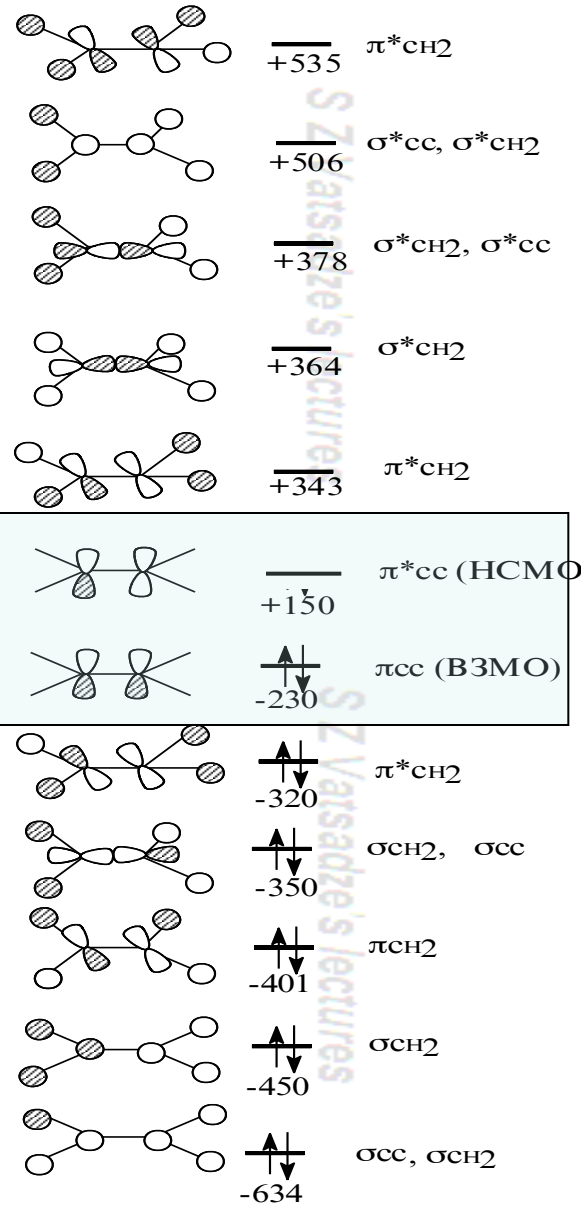
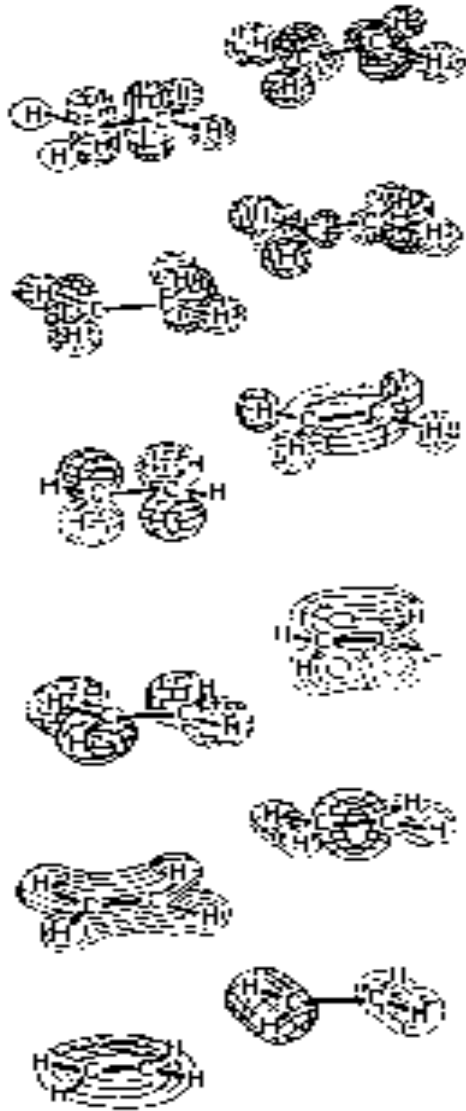
↑↓ ↑↓ ↑↓
↓↑ ↓↑ ↓↑
-304 ккал/моль

связывающие

↑↓
↓↑
-538 ккал/моль

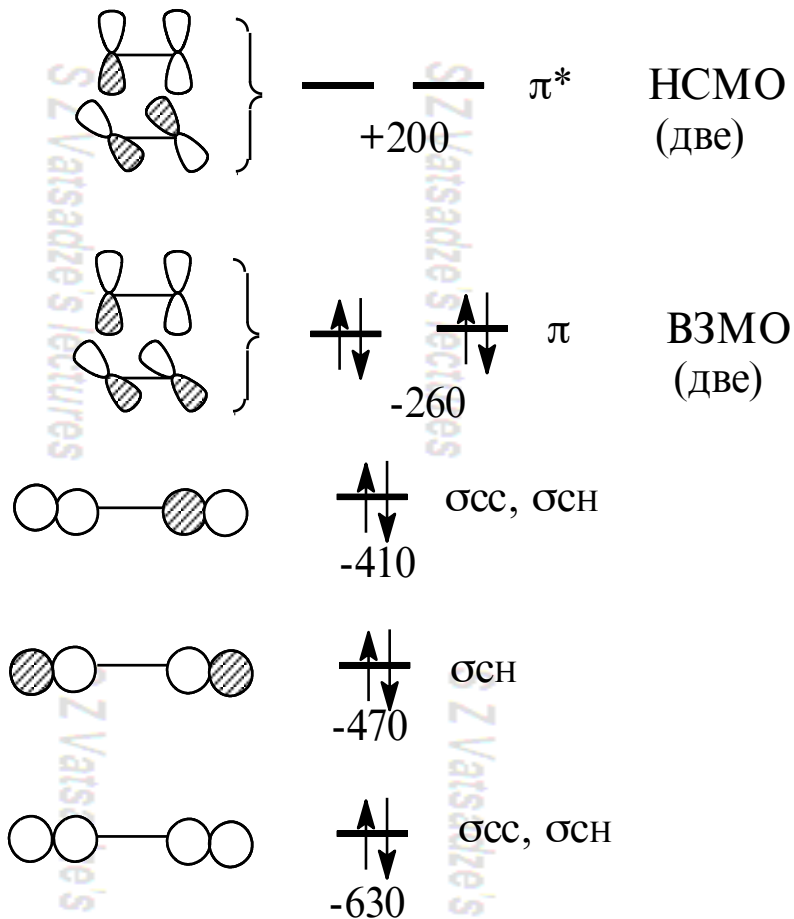
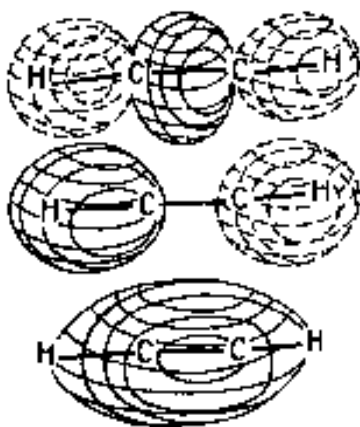
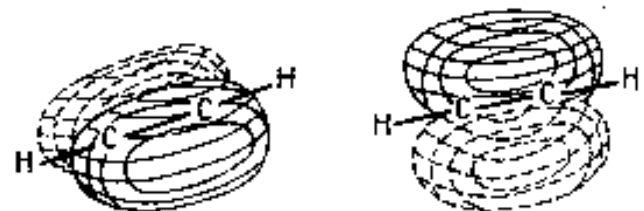
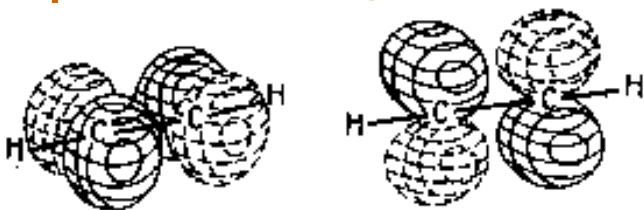
Потенциалы ионизации (ПИ) метана (эВ)
 эксперимент: 13-15, 23;
 из расчетов: 13.2, 23.4

• Строение этилена



ПИ (эВ)	
Эксп	Расч
10.5	10
12.9	13.9
14.7	15.2
15.9	17.4

• Строение ацетилена



Потенциалы ионизации ацетилена (эВ)

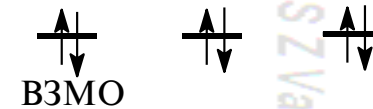
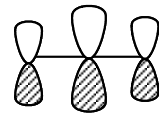
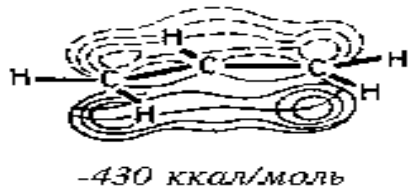
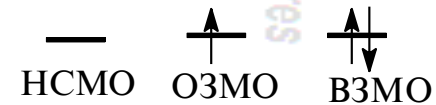
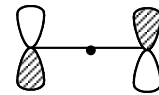
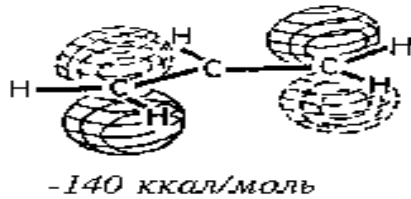
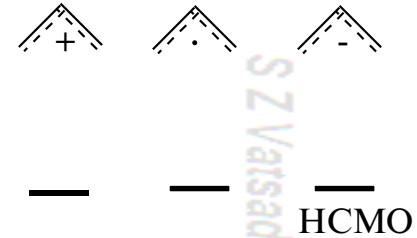
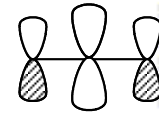
эксперимент:

11.4, 16.4, 18.7;

из расчетов:

11.3, 17.8, 20.4

- Аллильная система; другие системы, подобные аллильной

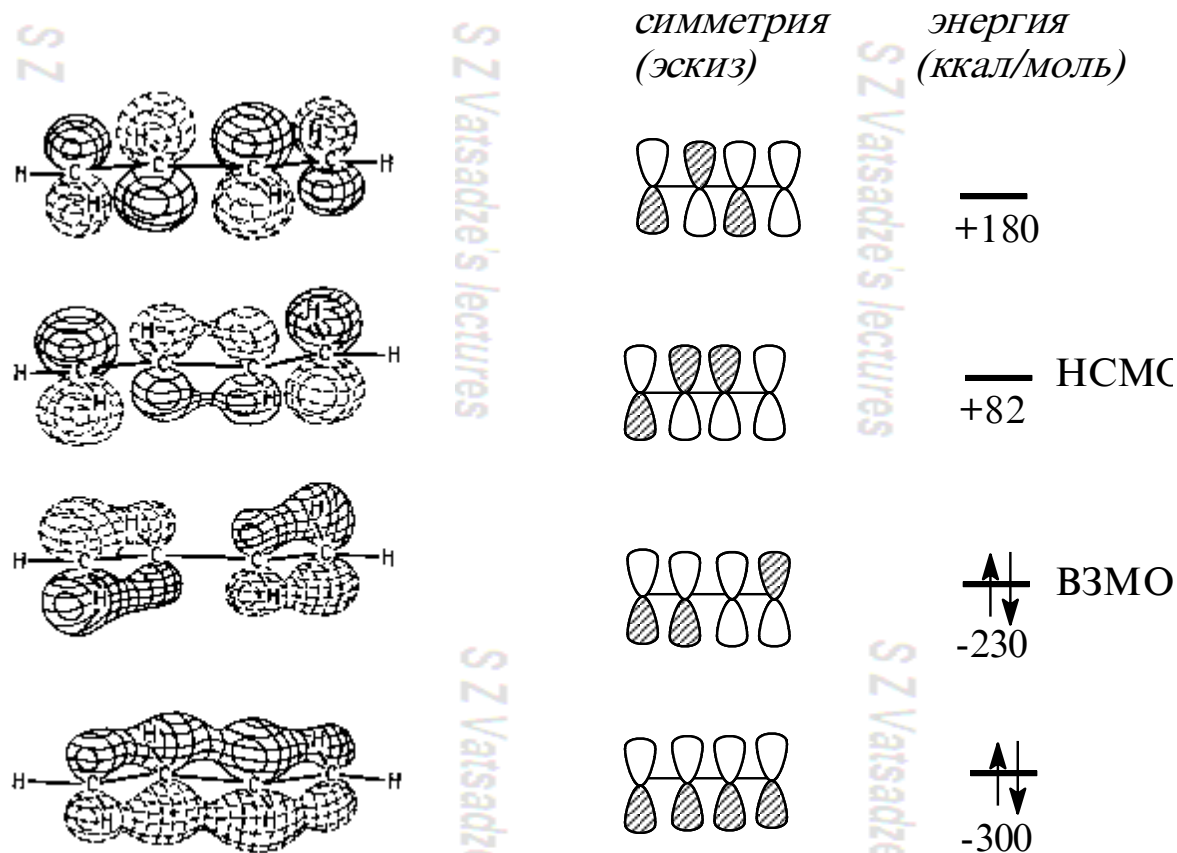


Карбоксилаты $[\text{RCOO}]^-$ Нитросоединения RNO_2 ;

Амиды RCONR'_2 Еноляты $[\text{R-COCHR}']^-$

Енамины, гидразоны, оксимы.... **Еще примеры???**

• Сопряжение двух π-связей

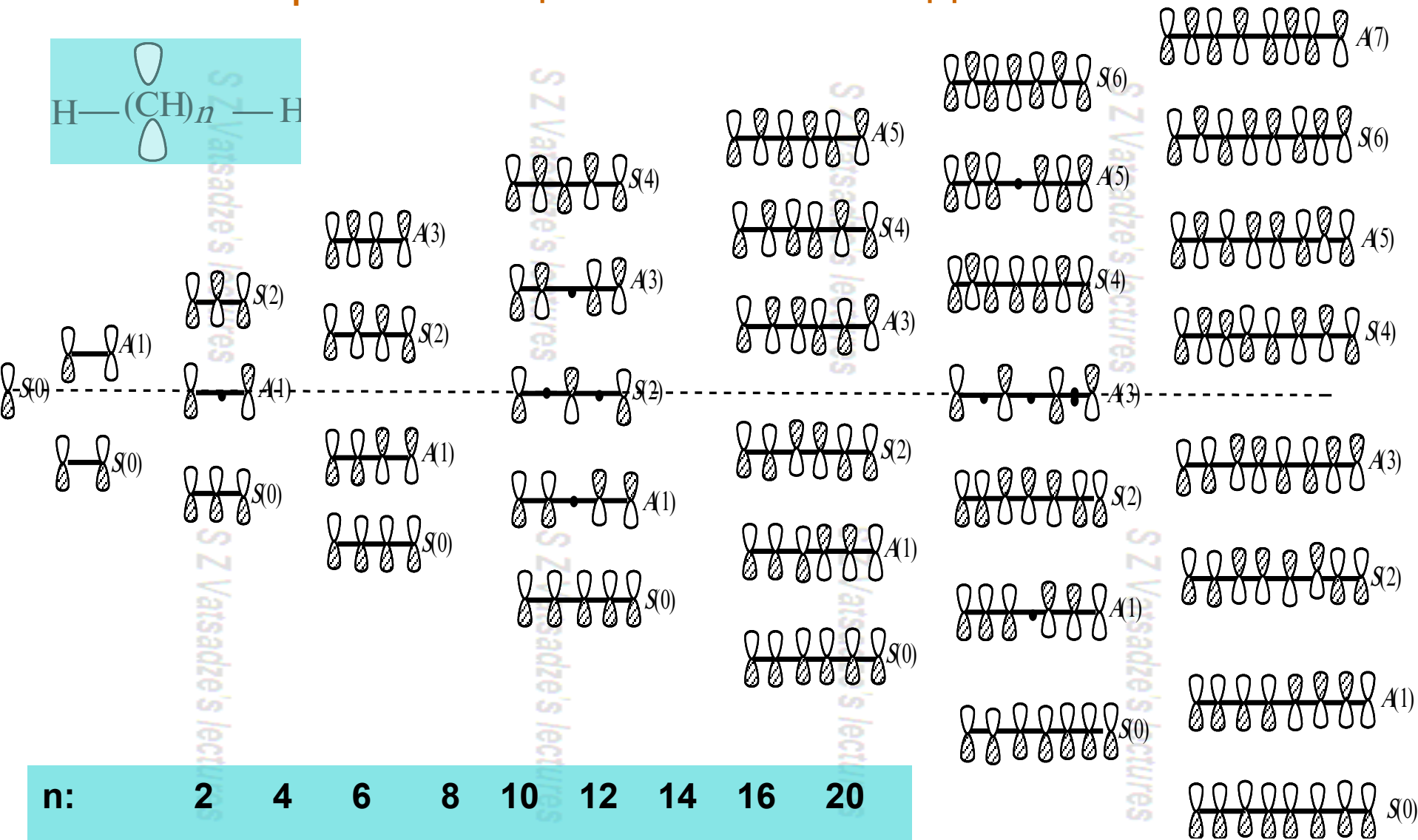
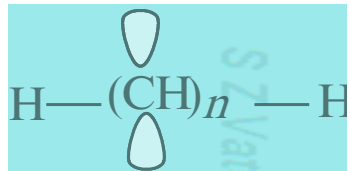


Потенциалы ионизации бутадиена (эВ)

эксперимент: 9.1, 11.6;

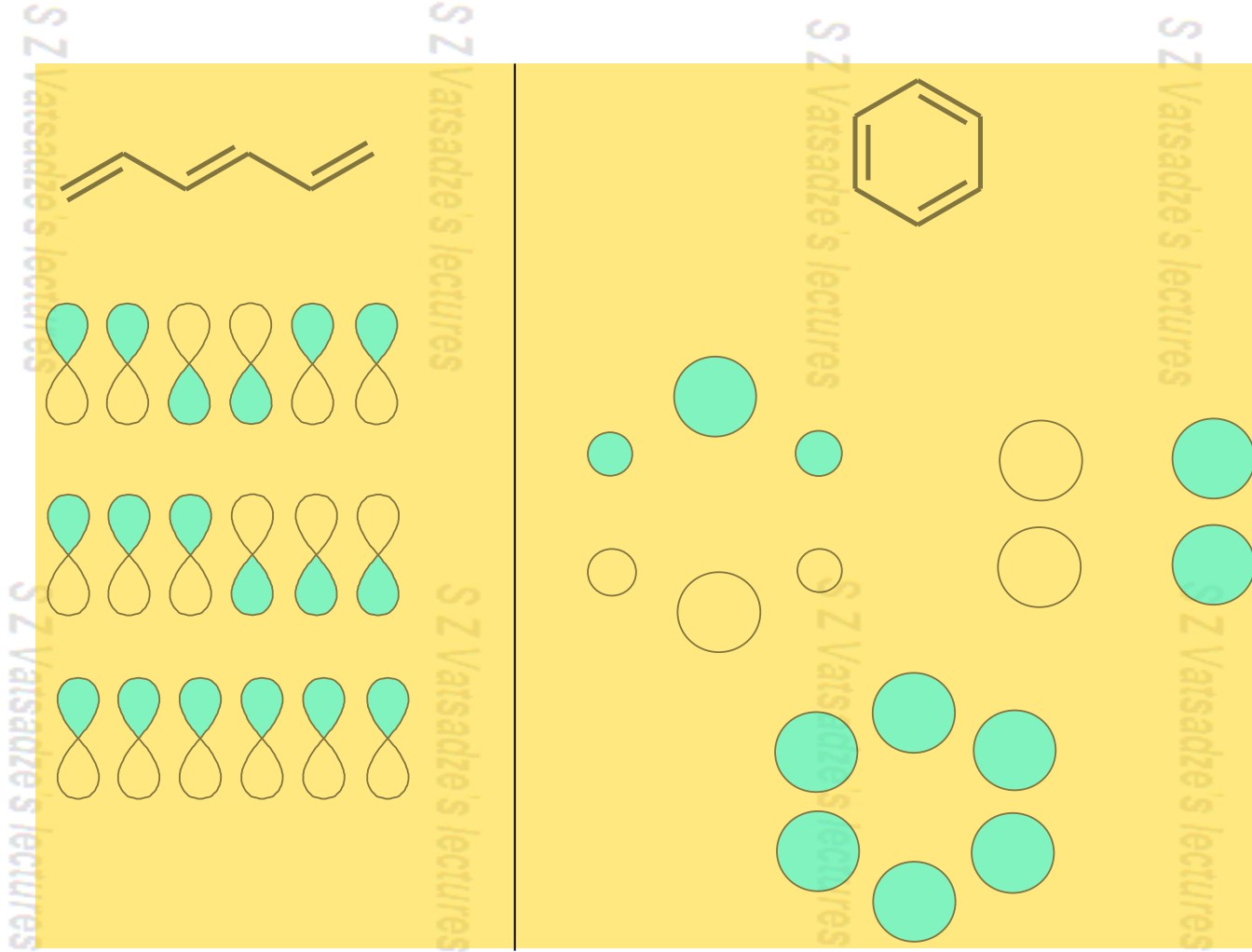
из расчетов: 10.0, 13.0

Спектры поглощения в УФ– и видимой области

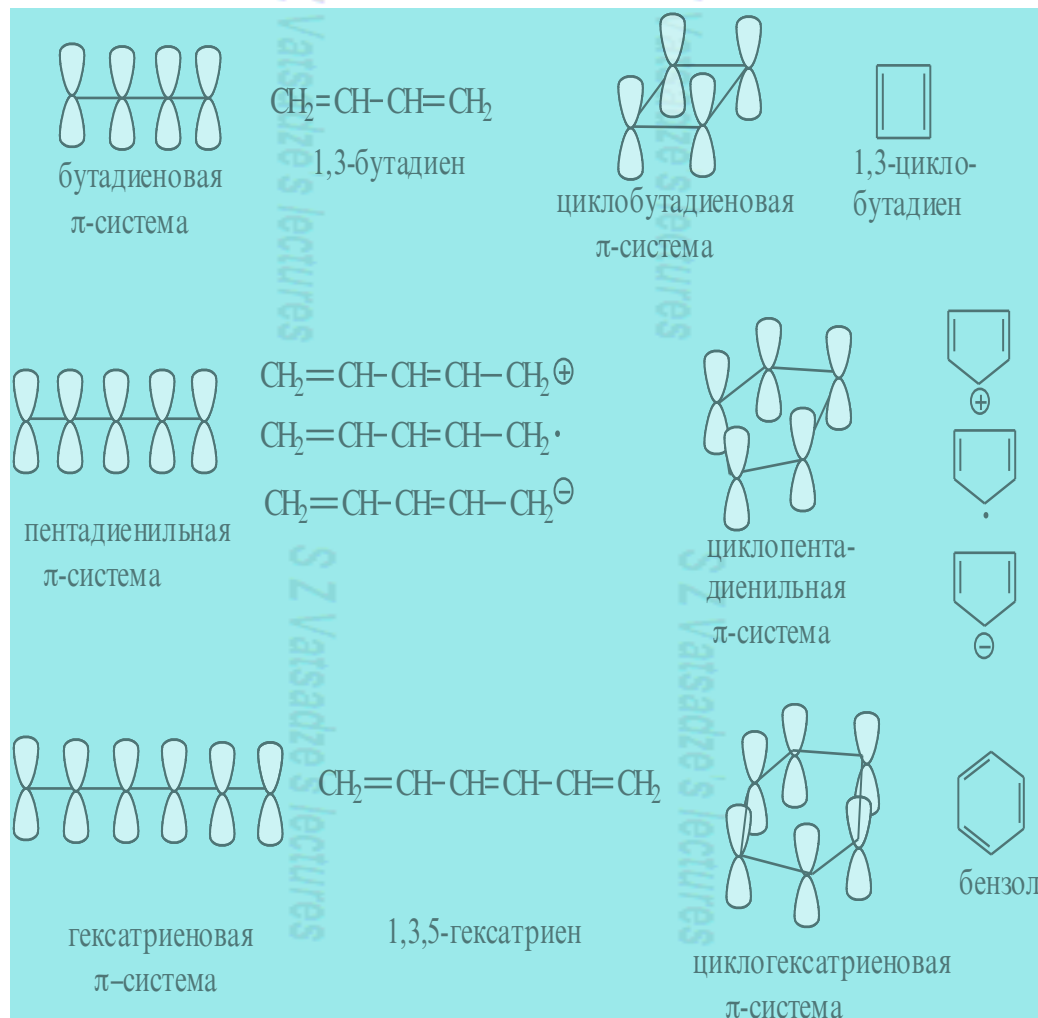
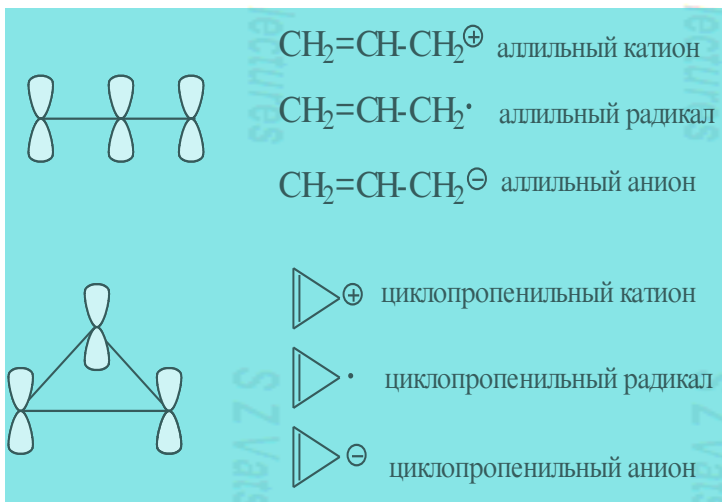


n:	2	4	6	8	10	12	14	16	20
λ_{max}:	185	215	268	304	334	364	390	410	447

- Гексатриенильная система и ее циклический аналог: ароматичность



• Молекулярные орбитали в органической химии (РКВ)



Введение в фотохимию органических соединений

- Основное и возбужденные состояния. Диаграмма Яблонского
- Поглощение света
- Излучательные и безызлучательные переходы между состояниями
- Люминесценция

- Основное и возбужденные состояния.

Конфигурация (электронная) – распределение электронов атома или молекулярного образования по набору одноэлектронных волновых функций (орбиталей) в соответствии в принципе Паули

ЭНЕРГИЯ

Возбужденное состояние – состояние с энергией, превышающей энергию основного состояния химического образования

Поглощение (П)



Деактивация – любая потеря энергии возбужденной молекулой или атомом.

Испускание

Перенос энергии

Внутренняя конверсия

Безызлучательная деактивация

Излучательный переход

Основное состояние – низшее энергетическое состояние химической частицы.

Введение в фотохимию органических соединений

- **Излучательные и безизлучательные переходы между состояниями**

Интеркомбинационная конверсия (ИК) – изоэнергетический безизлучательный переход между двумя электронными состояниями *различной* мультиплетности.

Внутренняя конверсия (ВК) – изоэнергетический безизлучательный переход между двумя электронными состояниями *одинаковой* мультиплетности.

Испускание – излучательная дезактивация возбужденного состояния; переход энергии молекулярной частицы к электромагнитному полю.
Люминесценция (флуоресценция, фосфоресценция).

Люминесценция – спонтанное испускание излучения электронно- или колебательно-возбужденными молекулярными частицами или атомами, не находящимися в тепловом равновесии с окружением.

Делится на:

Флуоресценция (ФЛУ) – образуются частицы той же мультиплетности

Фосфоресценция (ФОС) – требует изменения спиновой мультиплетности

Введение в фотохимию органических соединений

- Основное и возбужденные состояния. Диаграмма состояний (диаграмма Яблонского)

