

zurabych@gmail.com

Избранные главы ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сергей Зурабович Вацадзе
доктор химических наук,
профессор,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

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

1. ФИО, контактная информация (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

(что из этого Вам хорошо уже известно?)

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.

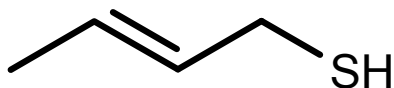
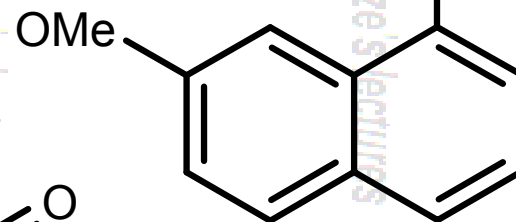
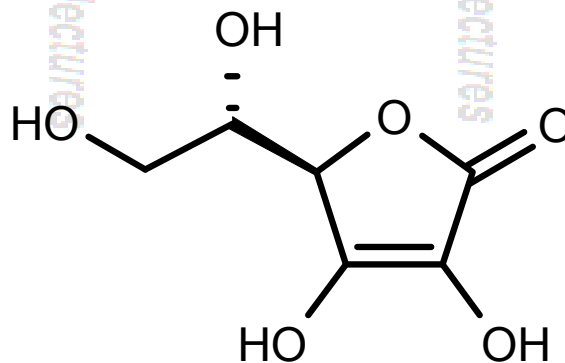
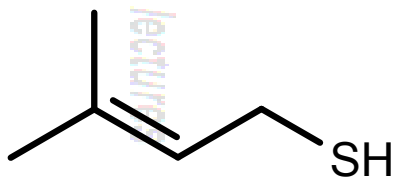
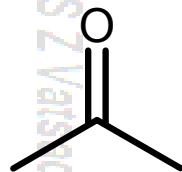
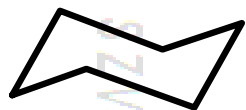
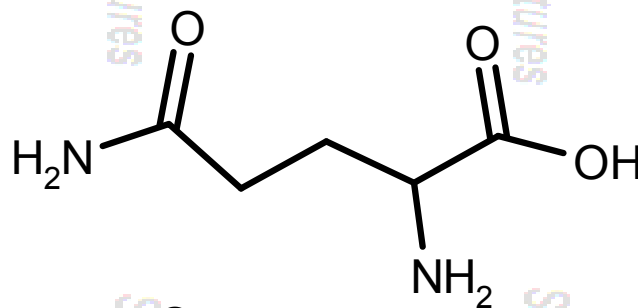
7. Смит, Бочков, Кейпл «Органический синтез. Наука и искусство» (**SBC**)
Мир, 2001
8. «Общая органическая химия» в 12 тт, под ред. Бартона, Оллиса (**BO**)
– for ever 😊 *Химия, 1981-1988*
9. Hoffman “Organic Chemistry An Intermediate text” (**H**) *Wiley-Interscience, 2004*
10. Boger “Modern Organic 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

- 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

- Что есть органическая химия?

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.

- Что есть органическая химия?

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*).
Нанотехнология органических материалов
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

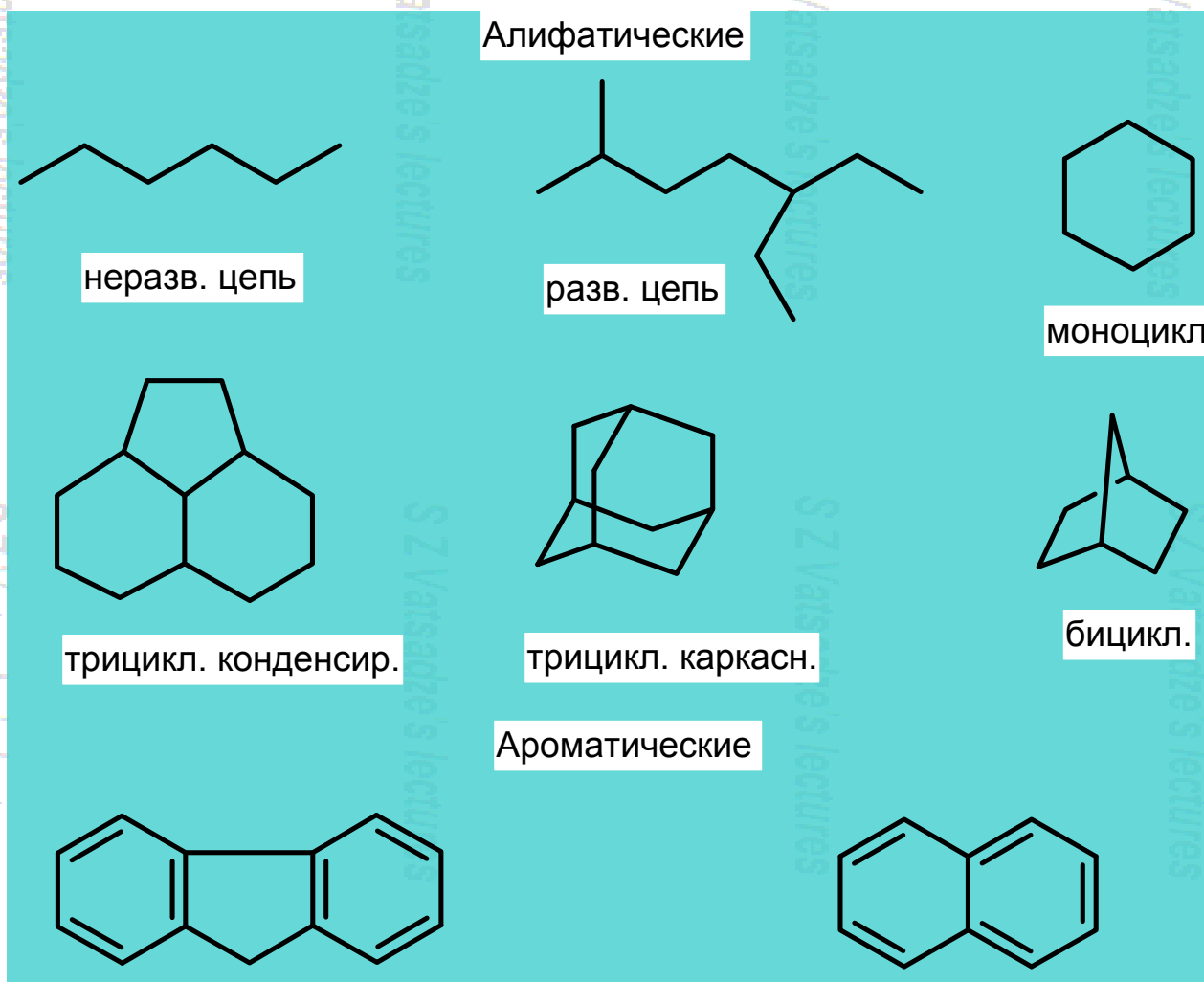
Тонкий органический синтез

- 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...

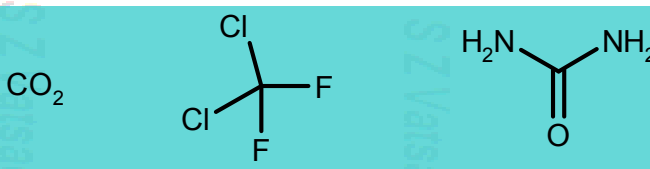
- Деление по классам соединений

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.

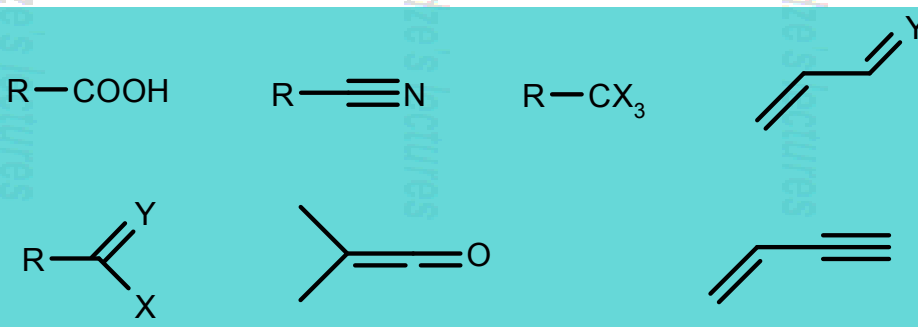
- Углеводороды C_nH_m : алканы, алкены, алкины, диены, полиены, арены
- Кислородсодержащие соединения: спирты R-OH, альдегиды R-CHO, кетоны R-CO-R', ацетали, карбоновые кислоты R-COOH и их производные: амиды, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, нитрилы R-CN
- Азотсодержащие соединения: амины 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

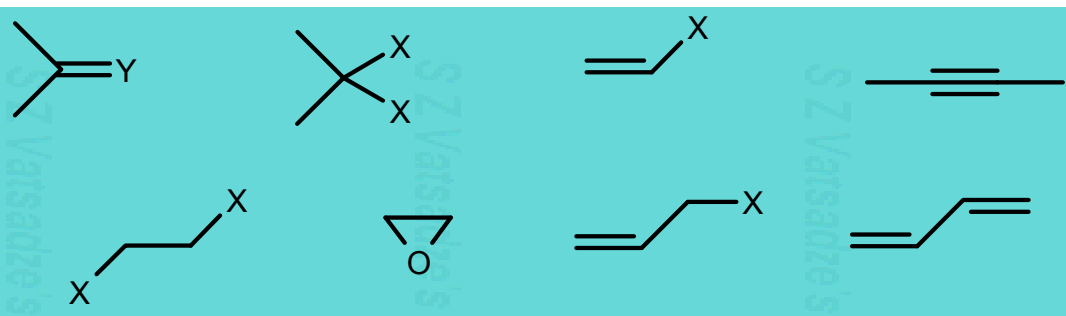
УО CO₂
(алкан – 8e)



УО RCOOH
(алкан – 6e)



УО кетона
(алкан – 4e)



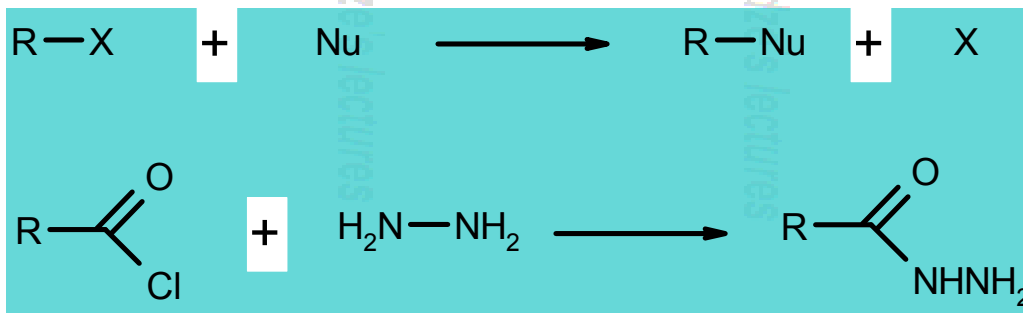
УО спирта
(алкан – 2e)



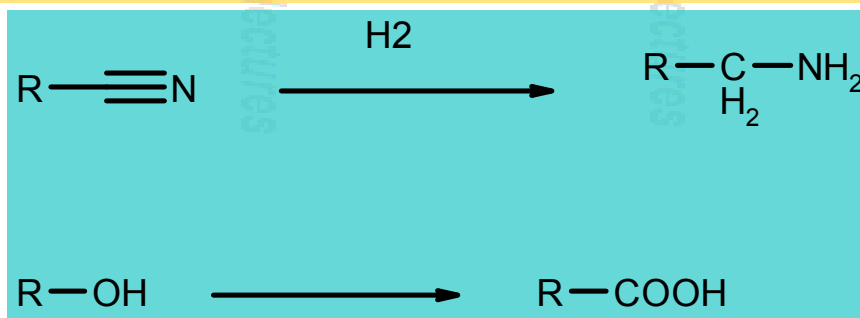
УО алкана

- Переходы между ФГ

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

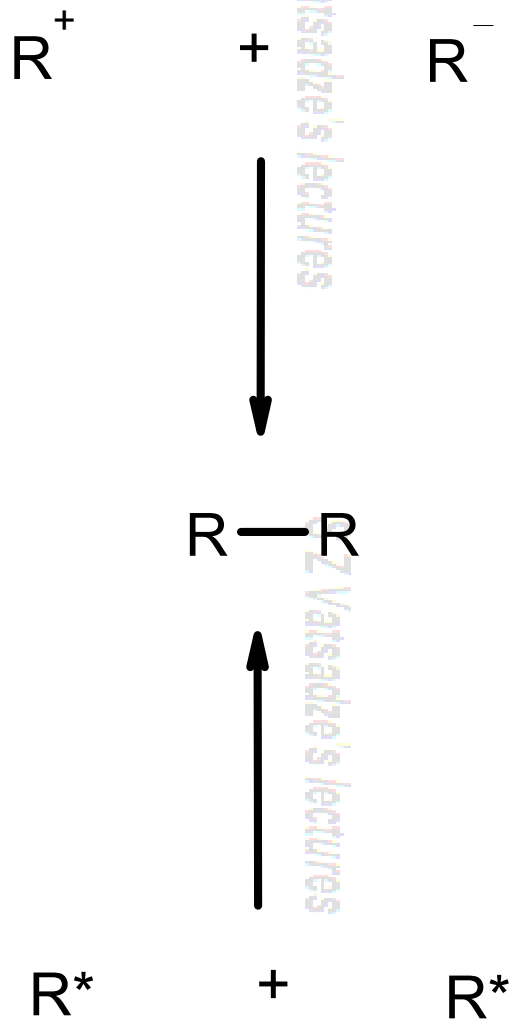


Неизогипсические – происходит повышение уровней окисления углеродных атомов, затрагиваемых в превращении (окисление), или понижение уровней окисления углеродных атомов, затрагиваемых в превращении (восстановление)



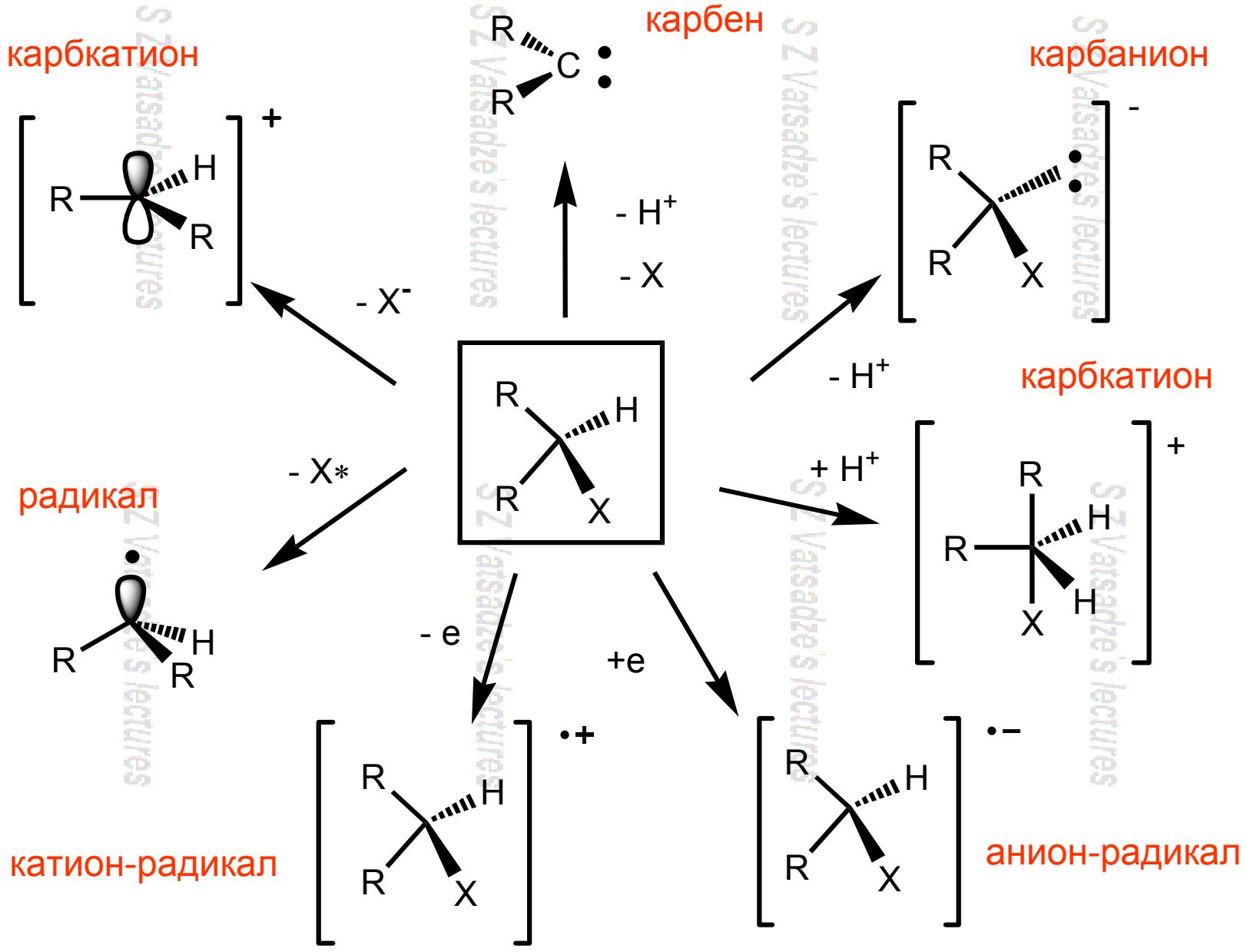
- Создание связи C-C – важнейшая задача органического синтеза

• гомолитический и гетеролитический подход

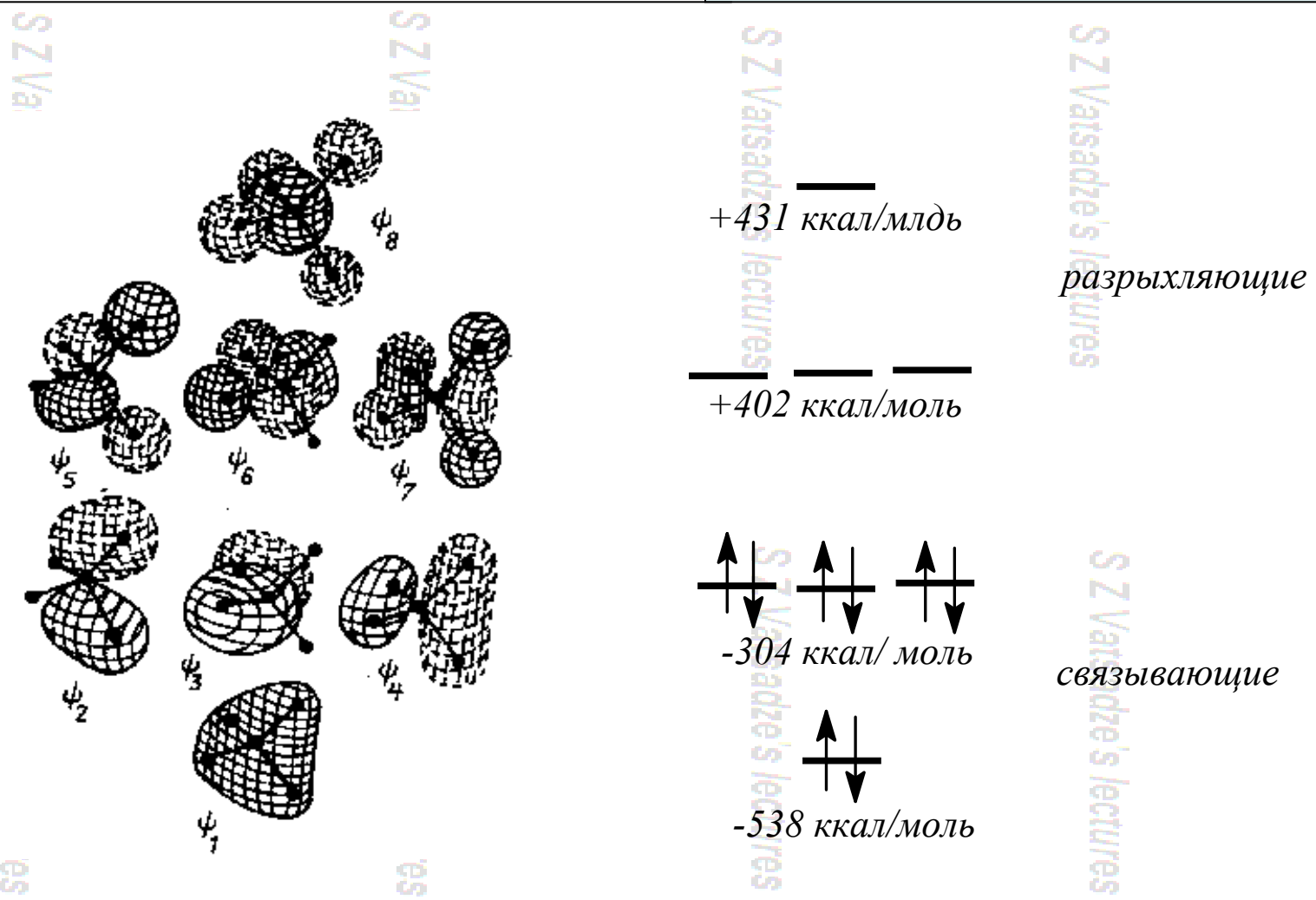


А есть ли еще?

(ответ- да! Перециклические)

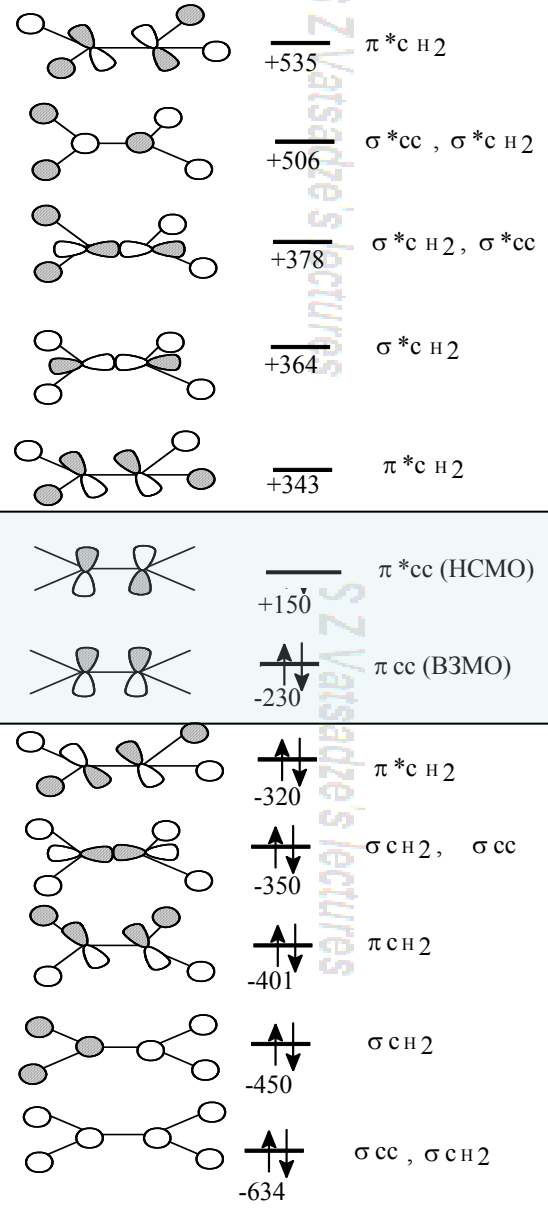
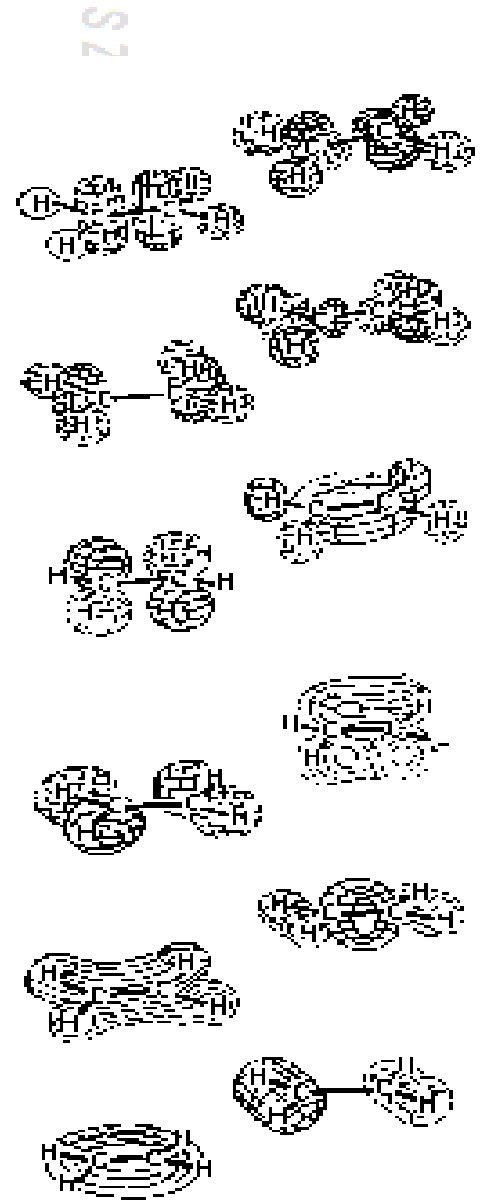


+ возбужденные состояния всех перечисленных частиц!!!

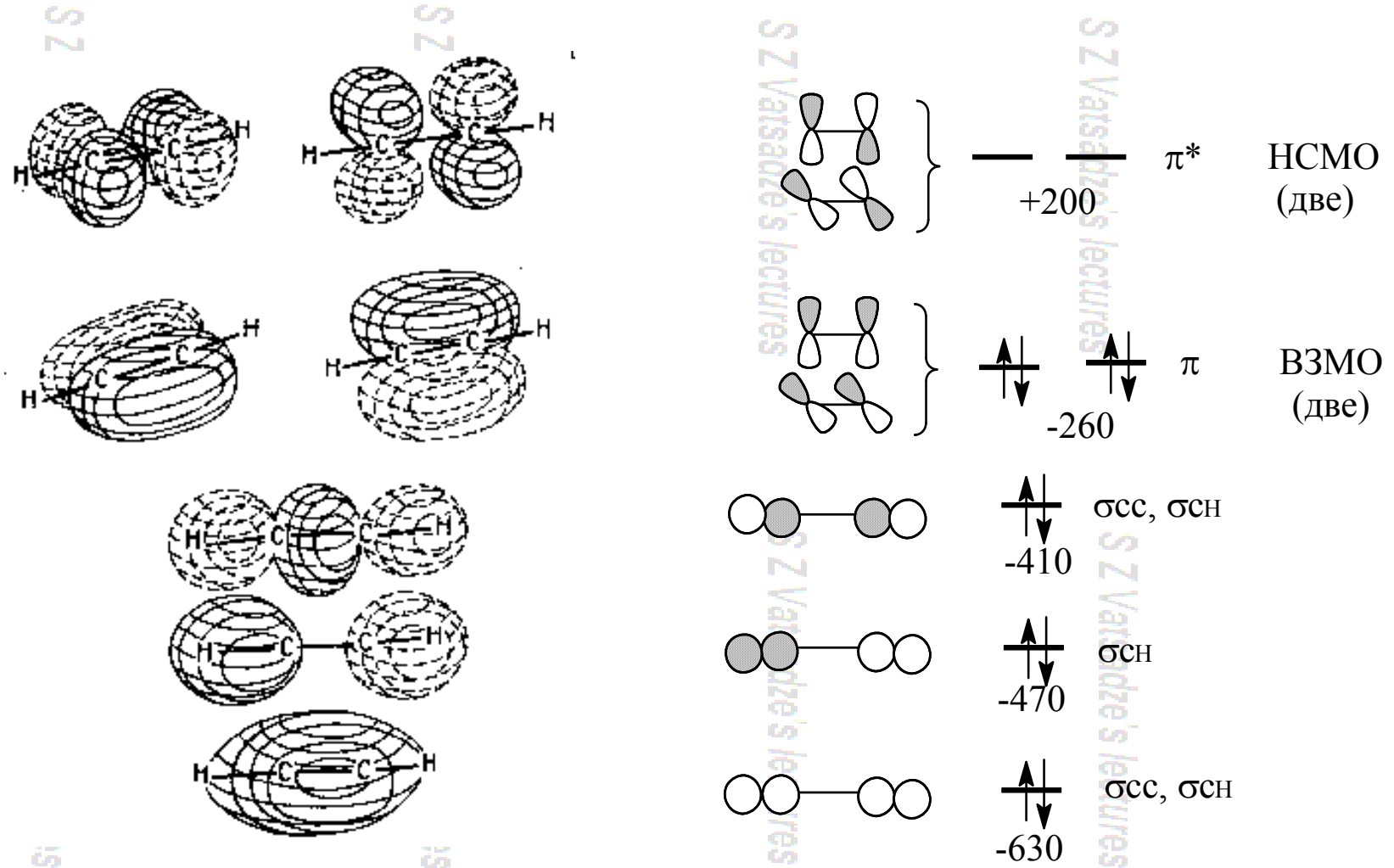


Потенциалы ионизации (ПИ) метана (эВ)
 эксперимент: 13-15, 23;
 из расчетов: 13.2, 23.4

• Строение этилена

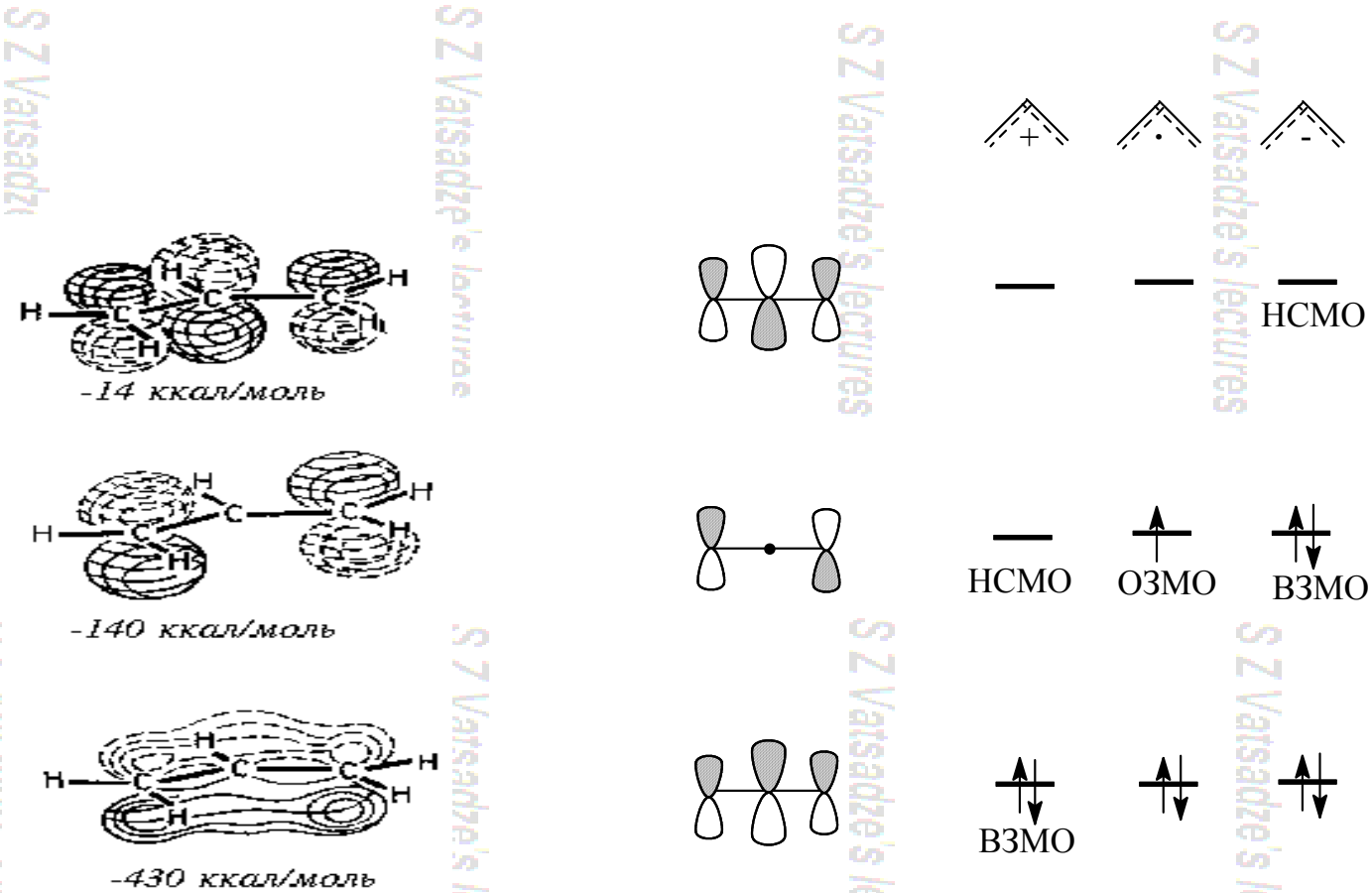


ПИ (эВ)	
Эксп	Расч
10.5	10
12.9	13.9
14.7	15.2
15.9	17.4



Потенциалы ионизации ацетилена (эВ)
 эксперимент: 11.4, 16.4, 18.7;
 из расчетов: 11.3, 17.8, 20.4

• Аллильная система и ее аналоги



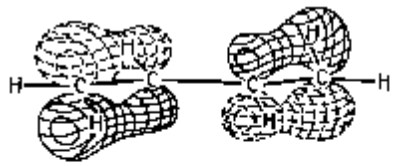
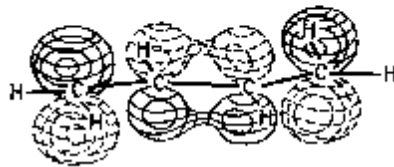
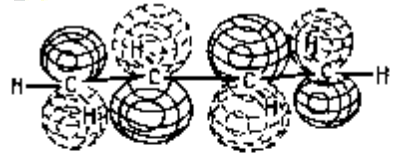
Карбоксилаты $[RCOO]^-$ Нитросоединения RNO_2 ;

Амиды $CONR'_2$ Еноляты $[R-COCHR']$

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

• Строение бутадиена

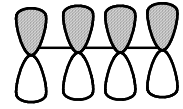
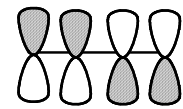
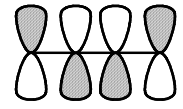
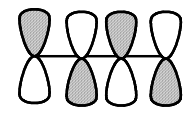
S Z Vatsad



res

S Z Vatsadze's lectures

симметрия
(эскиз)



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

энергия
(ккал/моль)

—
+180

— HСМО
+82

↑↓ ВЗМО
-230

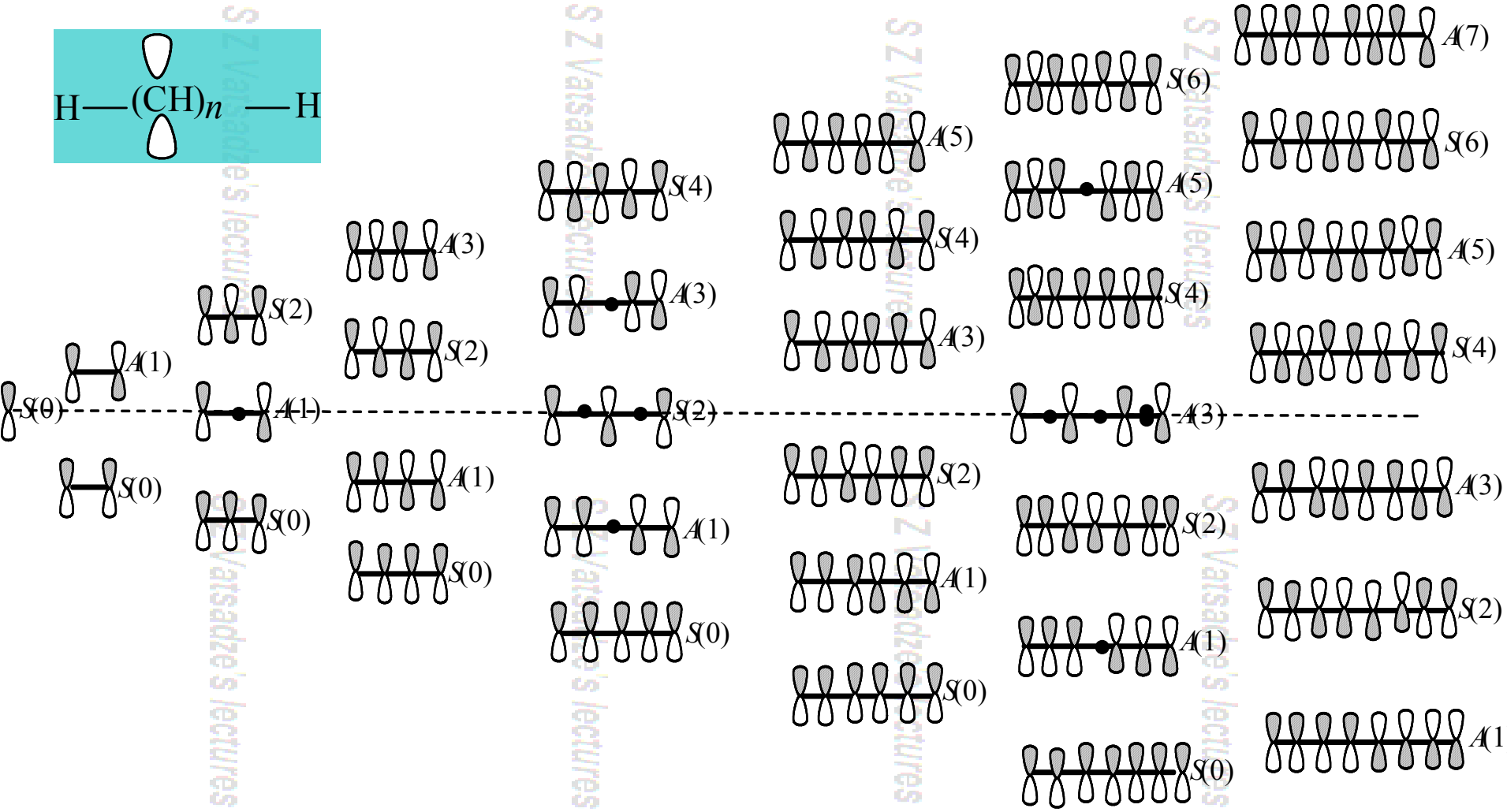
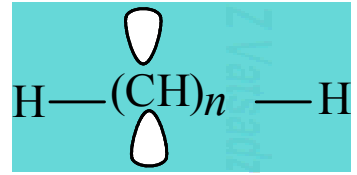
↑↓
-300

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

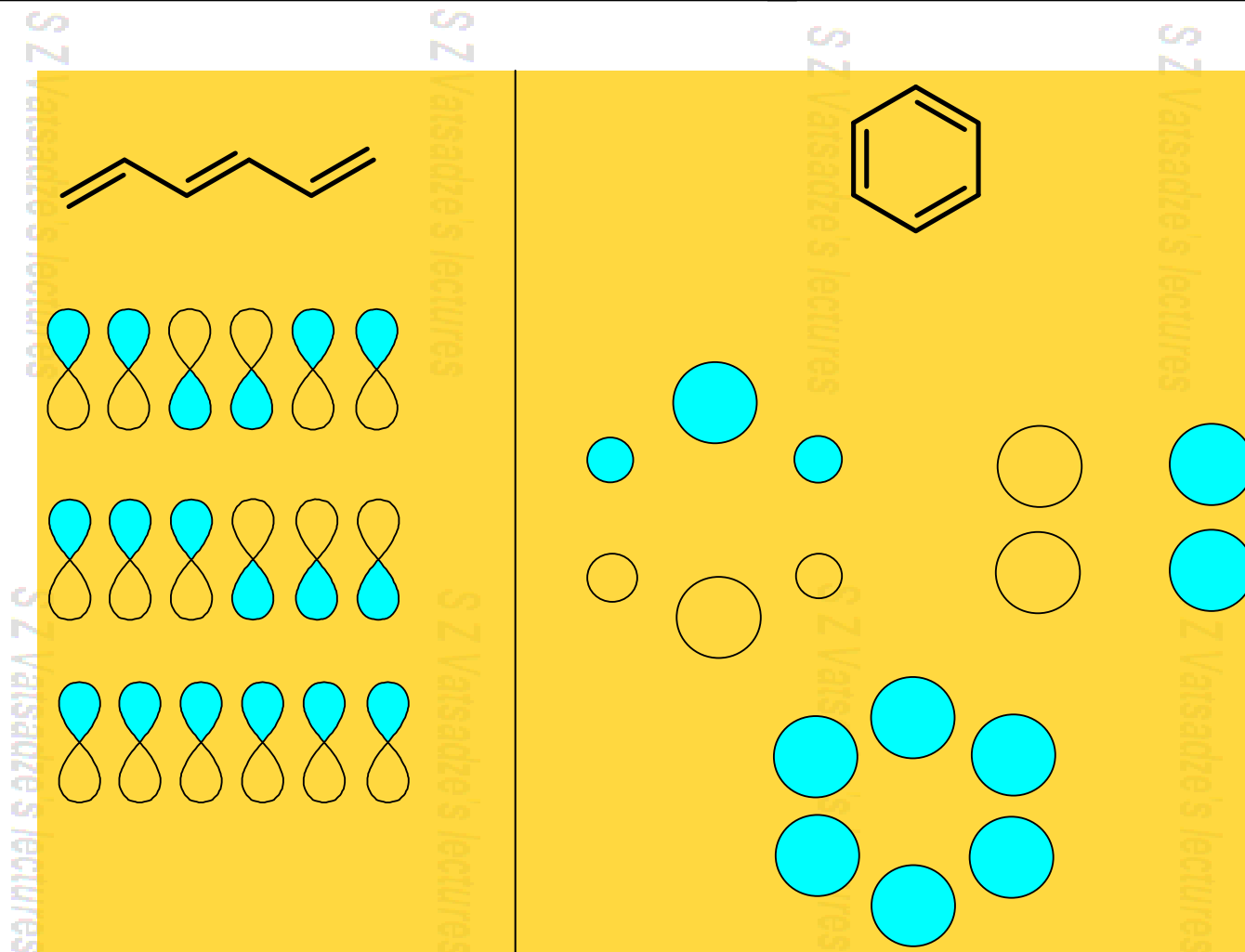
Потенциалы ионизации бутадиена (эВ)
 эксперимент: 9.1, 11.6;
 из расчетов: 10.0, 13.0

• Сопряженные полиены

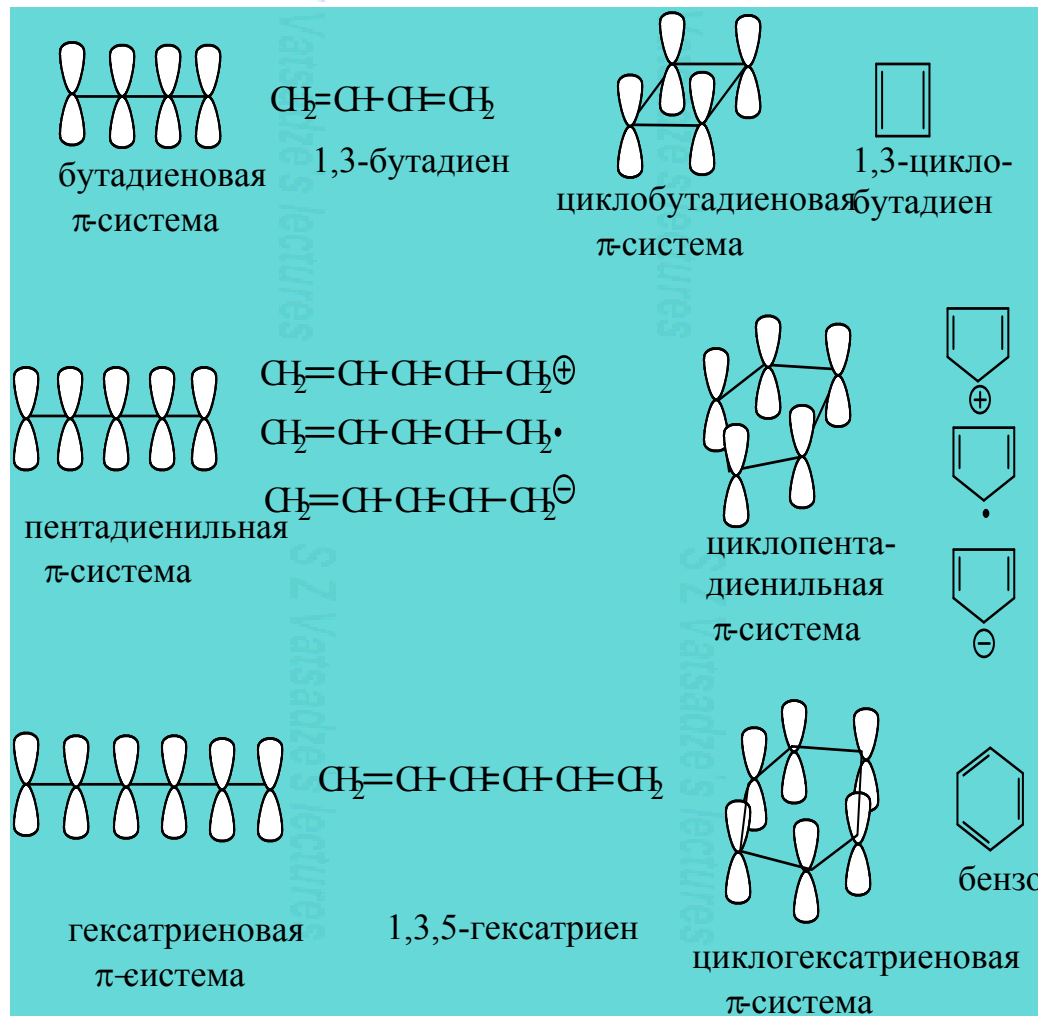
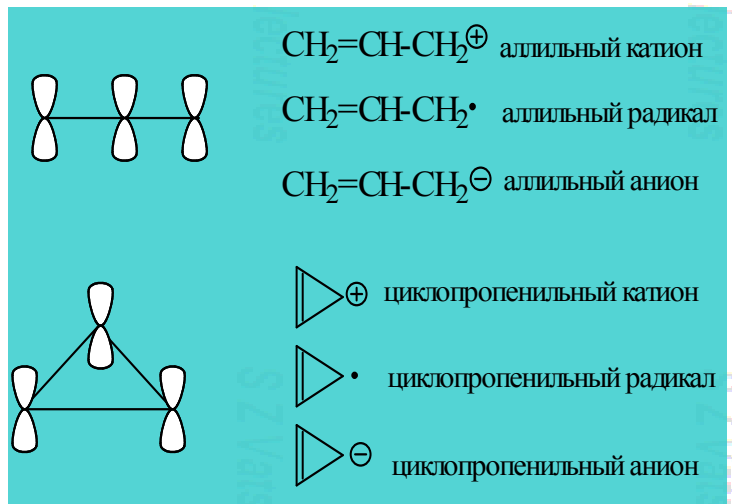


n:	2	4	6	8	10	12	14	16	20
λ_{max} :	185	215	268	304	334	364	390	410	447

- Гексатриен и его циклический аналог - бензол



• Сопряженные ациклические и циклические системы



- Основы фотохимии

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

ЭНЕРГИЯ

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

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

Поглощение (П)



Дезактивация – любая потеря энергии возбужденной молекулой или атомом.

Испускание

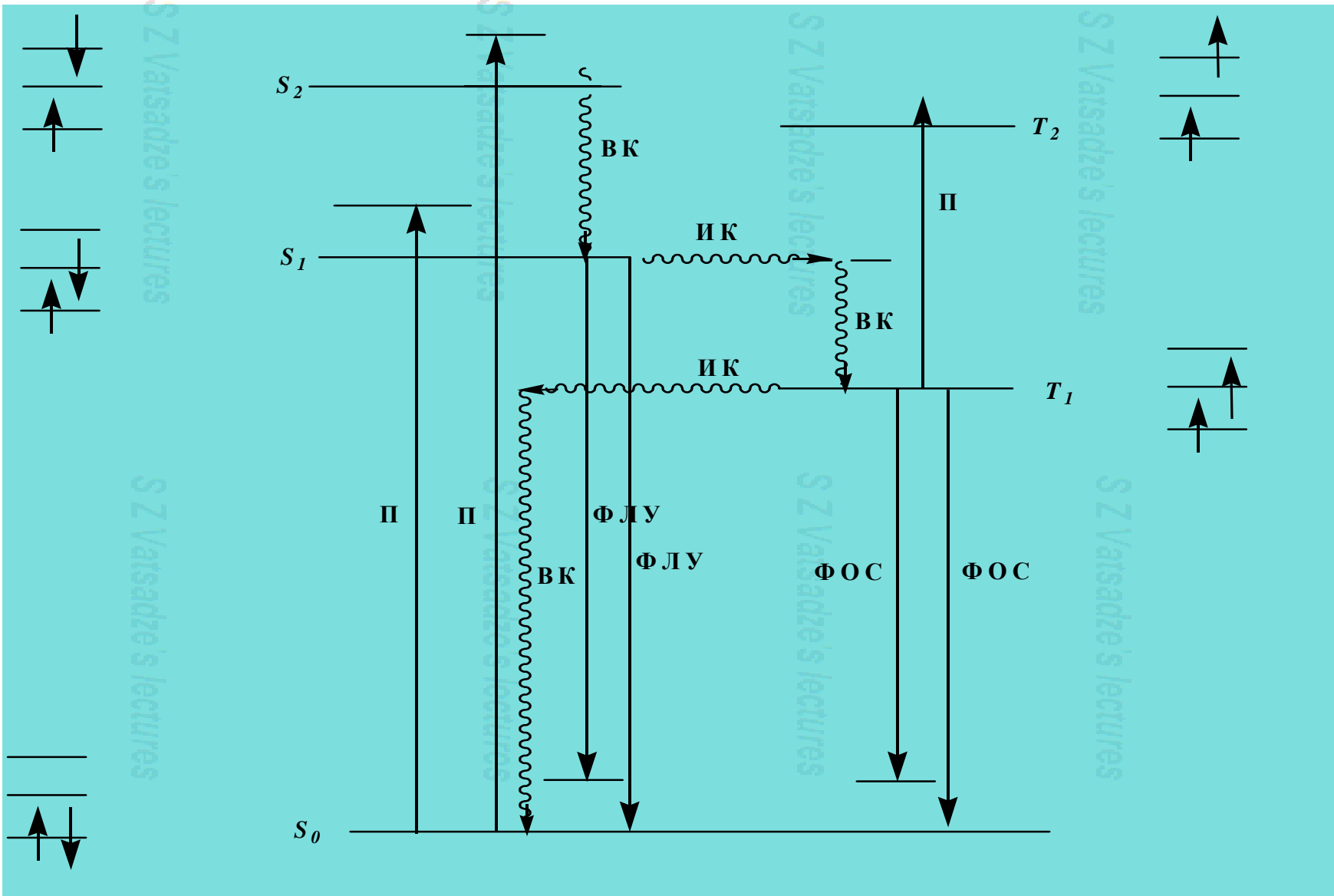
Перенос энергии

Внутренняя конверсия

Безызлучательная дезактивация

Излучательный переход

Основное состояние – низшее энергетическое состояние химической частицы.



- Основные фотофизические процессы

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

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

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

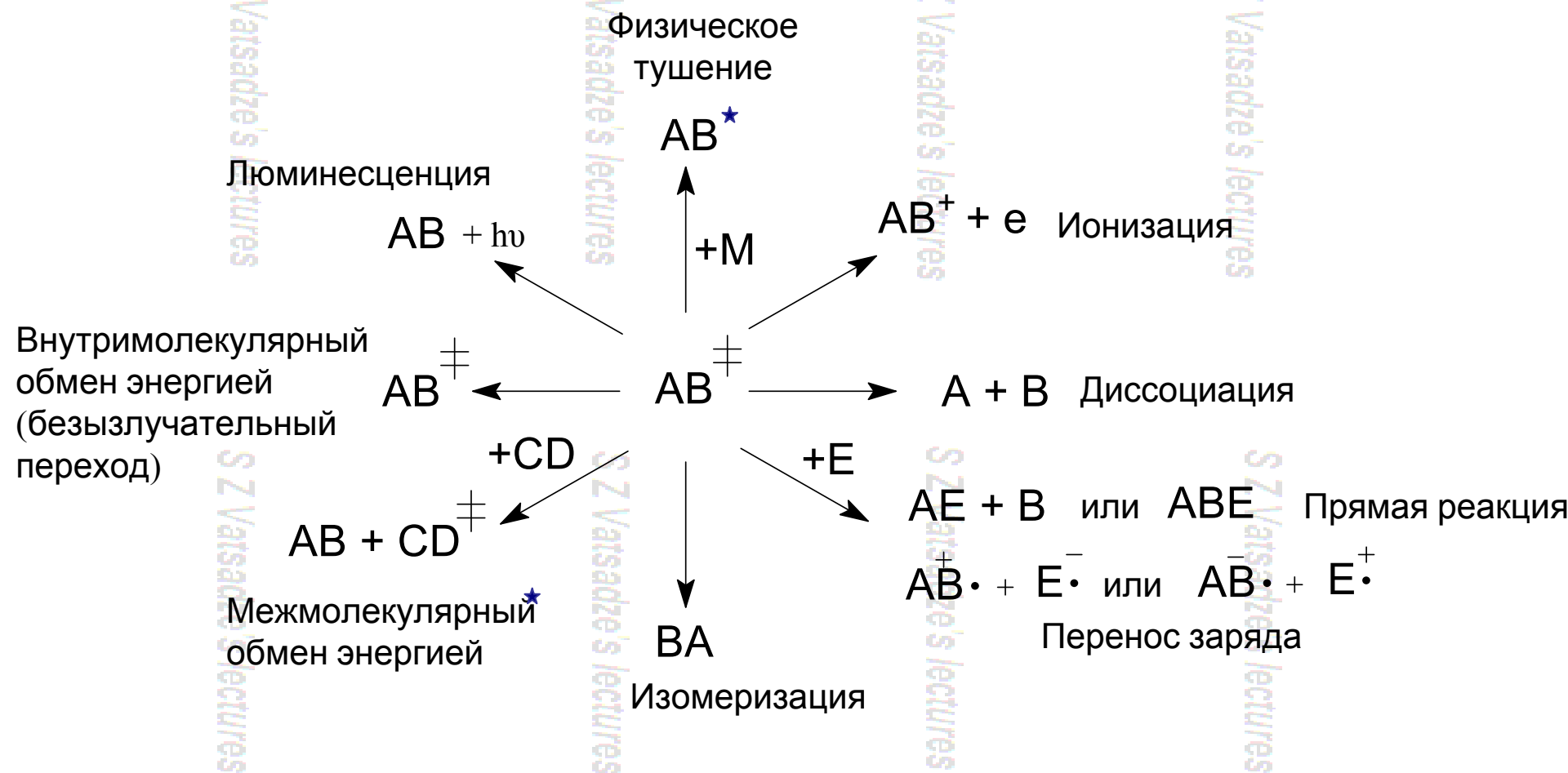
Люминесценция – спонтанное испускание излучения электронно- или колебательно-возбужденными молекулярными частицами или атомами, не находящимися в тепловом равновесии с окружением.

Делится на:

Флуоресценция (ФЛУ) – образуются частицы той же мультиплетности

Фосфоресценция (ФОС) – требует изменения спиновой мультиплетности

- Основные фотофизические и фотохимические процессы



★

В случае молекулярного тушения молекула M, получая избыточную энергию, не меняет заметно своей химической активности (энергия электронного возбуждения

31 AB* переходит в колебательные или вращательные степени свободы)

- Безызлучательная дезактивация возбужденных состояний

Процессы безызлучательной дезактивации

Химические

Физические

Релаксация: КР, ВК, ИК

Процессы межмолекулярного переноса энергии: сенсбилизация, аннигиляция триплетов (что это?) и т.п.

Бимолекулярные фотохимические реакции

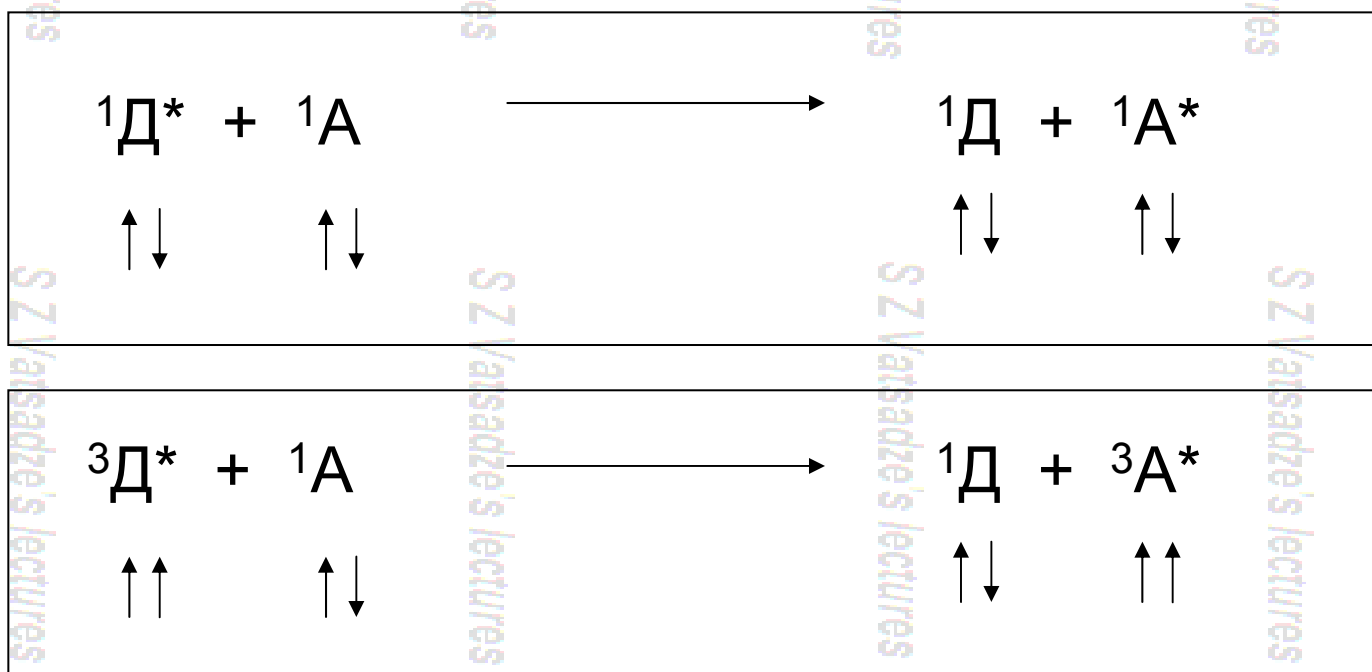
Мономолекулярные фотохимические реакции: фотодиссоциация, фотоизомеризация, фотоперегруппировки

4. Введение в фотохимию органических соединений

- Межмолекулярные процессы дезактивации

Фотосенсибилизация – процесс, в котором происходит фотохимическое или фотофизическое изменение одной частицы в результате первичного поглощения излучения другой частицей, называемой **фотосенсибилизатором**.

Синглетные и триплетные фотосенсибилизаторы – энергия возбужденного уровня донора должна быть не меньше соответствующей энергии акцептора

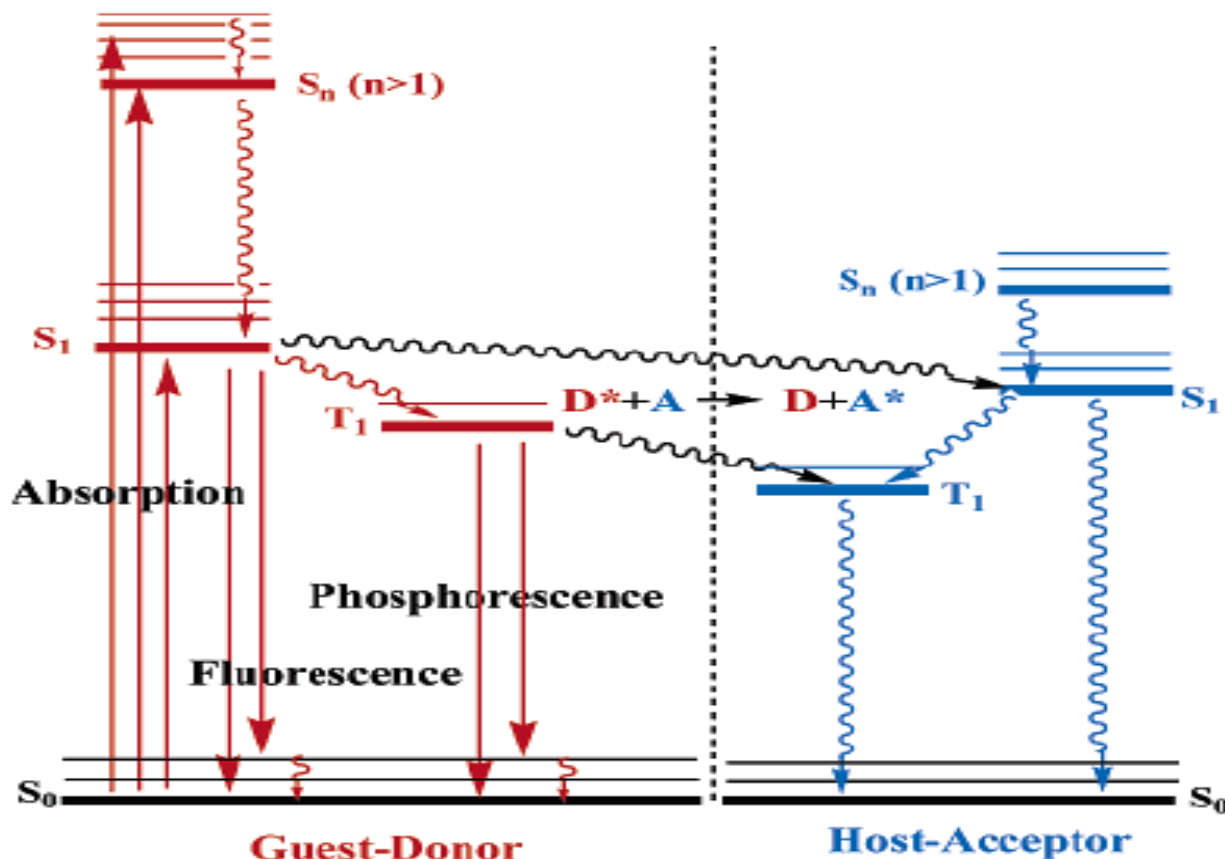


Правило сохранения спина (правило Вигнера)

4. Введение в фотохимию органических соединений

- Понятие о сенсibilизированных реакциях: что такое донор и акцептор

Scheme 1. Schematic of Guest–Host Singlet and Triplet Energy Transfer Mechanisms in Crystalline Supramolecular Inclusion Complexes^a

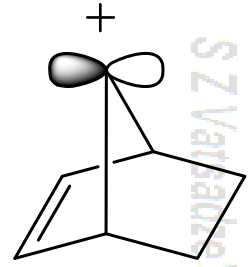
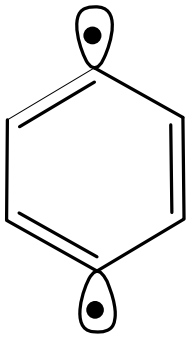
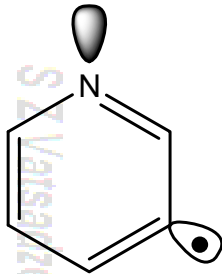
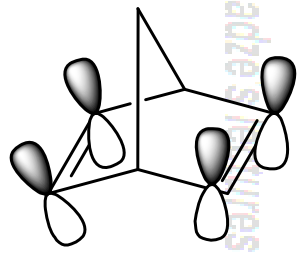
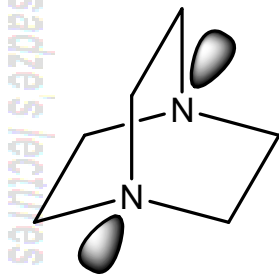


^a Straight arrows: radiative processes; wavy arrows: non-radiative processes.

4. Введение в фотохимию органических соединений

- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – примеры проблем в органической (и не только) химии

He...He



Орбитальные взаимодействия – как смешиваются орбитали

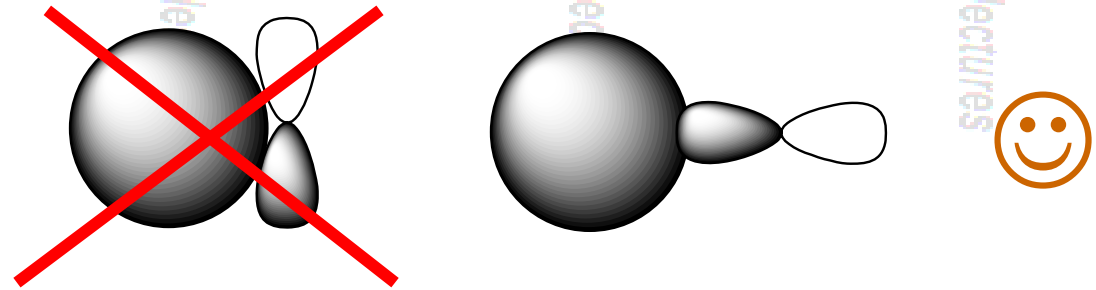
Эффективность смешивания орбиталей (атомных, фрагментных или молекулярных) определяется их относительной энергией, геометрическими условиями перекрывания и симметрией

1. Смешиваются орбитали близкой энергии

IP, эВ	B	C	N	O	F
1s	192	288	403	538	694
2s	12.93	16.59	20.33	28.48	37.85
2p	8.30	11.26	14.50	13.62	17.42

2. Смешиваются орбитали, у которых интеграл перекрывания > 0 . Это выполняется для орбиталей соседних атомов, а также для пространственно сближенных, но не имеющих связи (**what does it mean?**).

3. Смешиваться могут орбитали, имеющие одинаковую симметрию.



3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение

• Орбитальные взаимодействия – как смешиваются орбитали

4. При взаимодействии орбитали отталкиваются: энергетически более низкая связывающе смешивается с более высокой и стабилизируется. Энергетически более высокая разрыхляюще смешивается с более низкой и дестабилизируется.

5. Дестабилизация более высоких орбиталей всегда выше, чем стабилизация более глубоких. Поэтому смешивание двух дважды занятых орбиталей *не может* вести к стабилизации системы.

Взаимодействие занятых и вакантных: конформационный анализ.

Энергия стабилизации: $E \sim S^2/\Delta E$.

Важные системы: $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$, $\pi - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\sigma - \sigma^*$ (что наиболее эффективно???)

Доноры: $n_{\text{C}^-} \gg n_{\text{N}} > n_{\text{O}} > \sigma_{\text{CC}}$; $\sigma_{\text{CC}} > \sigma_{\text{CX}}$ (X = O, N, S, Hal)

Акцепторы: $\pi_{\text{C}^+}^* \gg \sigma_{\text{C-Hal}}^* > \sigma_{\text{CO}}^* > \sigma_{\text{CN}}^* > \sigma_{\text{CC}}^*$, σ_{CH}^*

6. Взаимодействия между орбиталями аддитивны.

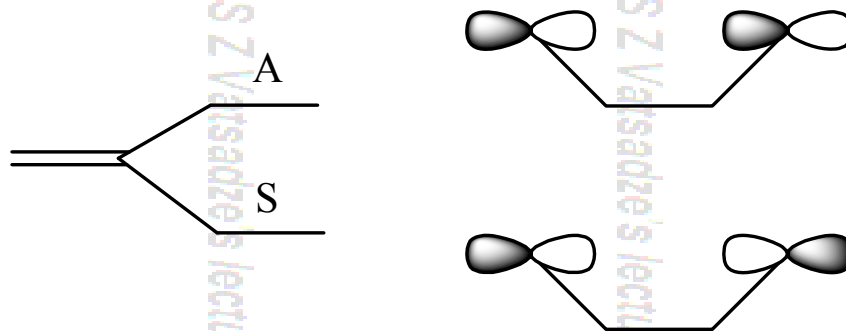
3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение

- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – вырожденные уровни

R. Hoffman, R. Gleiter, E. Heilbronner, M. J. S. Dewar,
Н. С. Зефиоров, М. Г. Воронков.... **кто-то из вас????!!!**

Взаимодействие через пространство

Согласно теории возмущений, при взаимодействии 2-х **вырожденных** электронных уровней n_1 и n_2 молекулы через пространство образуются 2 новых электронных уровня, соответствующих связывающей ($n_1 + n_2$, S) и разрыхляющей комбинациям ($n_1 - n_2$, A)

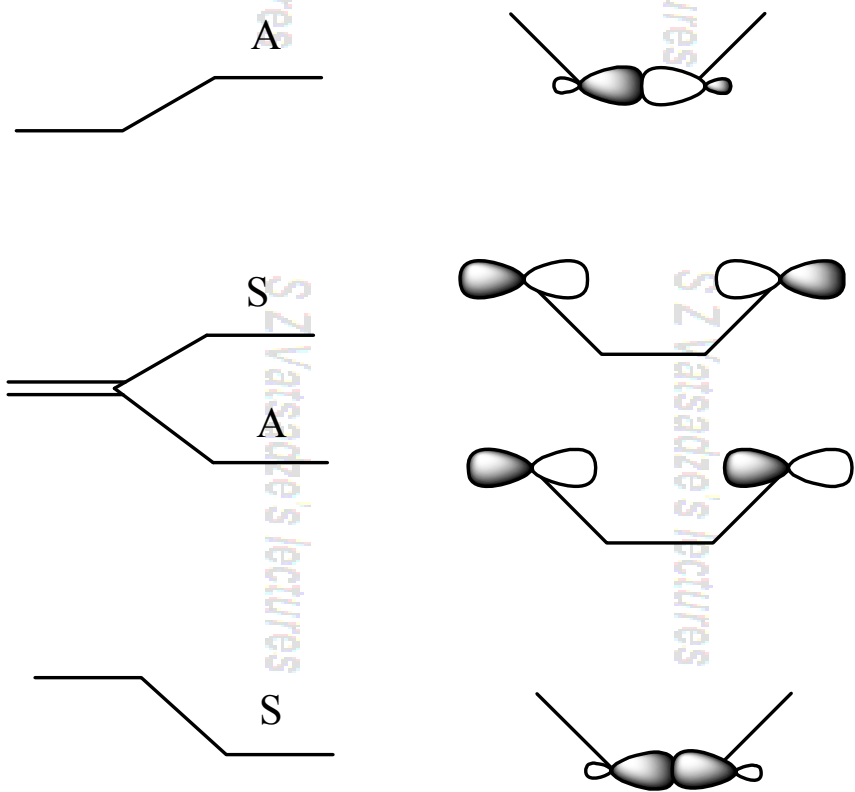


n_1 и n_2 - орбитали НЭП одинаковых гетероатомов или π -орбитали ненасыщенных группировок.

- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – вырожденные уровни

Взаимодействие через связи

При взаимодействии через σ -связи считают, что относительно оси симметрии связывающая σ -орбиталь симметрична, а разрыхляющая σ^* -орбиталь антисимметрична. $(n_1 + n_2)$ -Орбиталь взаимодействует с σ -орбиталью, а $(n_1 - n_2)$ -орбиталь – с σ^* -орбиталью.



SZ Vatsadze's lectures

SZ Vatsadze's lectures

SZ Vatsadze's lectures

SZ Vatsadze's lectures

- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – вырожденные уровни

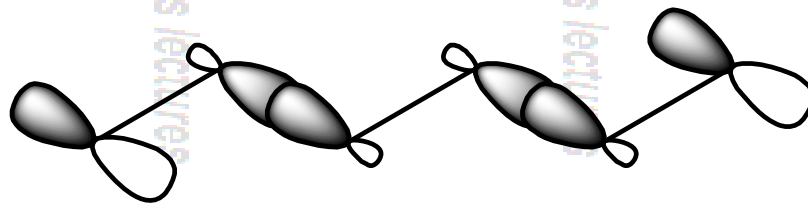
На основании теории возмущений смещения уровней S и A (ΔE_S и ΔE_A) могут быть вычислены по формуле:

$$\Delta E_i = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i - E_j}$$

где H_{ij} – матричный элемент возмущения,
 E_i, E_j – энергии взаимодействующих уровней

1. Порядок уровней, разделенных m σ -связями: $E_S < E_A$ для четных m и $E_S > E_A$ для нечетных m (см. предыдущий слайд)

2. Орбитальные взаимодействия ЧС максимальны при *транс*-строении σ -скелета



3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение

- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – вырожденные уровни

3. Взаимодействие через σ -связи в целом стабилизирует молекулу, однако, σ -связь C – C во фрагменте X – C – C – X при этом ослабляется.

Задача № 1.

Что можно ожидать от системы **X – C – C – Z**,
где X – электронодонор (неподеленная пара),
а Z – электроноакцептор (вакантная орбиталь)?
А от **X – C – C – C – Z**???

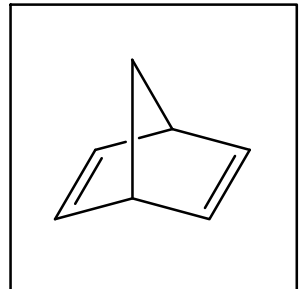
Приведите по 2 примера

Основными экспериментальными методами изучения орбитальных взаимодействий ЧП или ЧС являются
фотоэлектронная,
электронная трансмиссионная (захвата электрона) и
УФ-спектроскопии

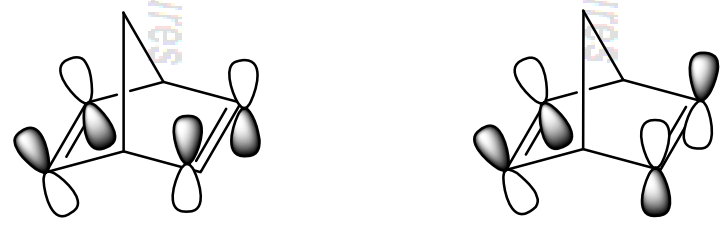
Какие еще методы можно предложить?

3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение

• Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) – вырожденные уровни

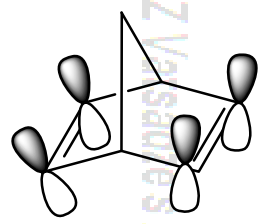


В чем должно выражаться это взаимодействие?



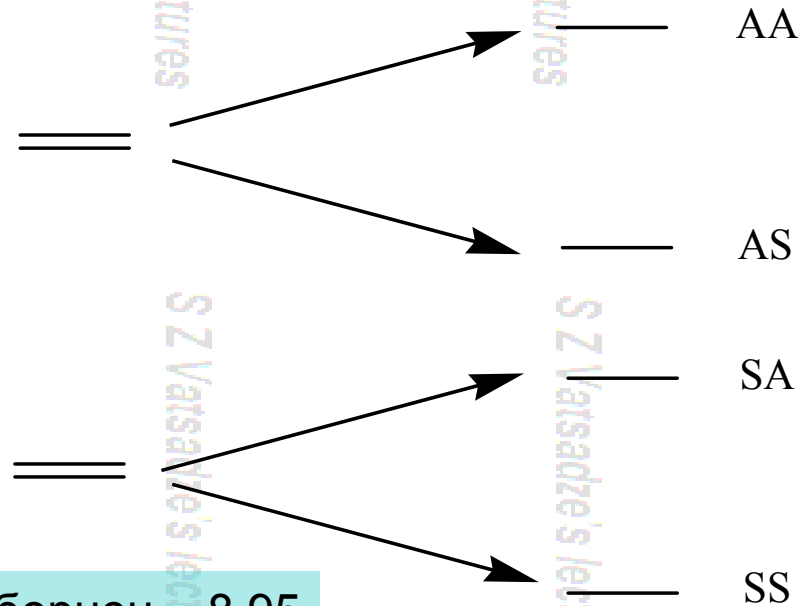
AS

AA



SS

SA



AA

AS

SA

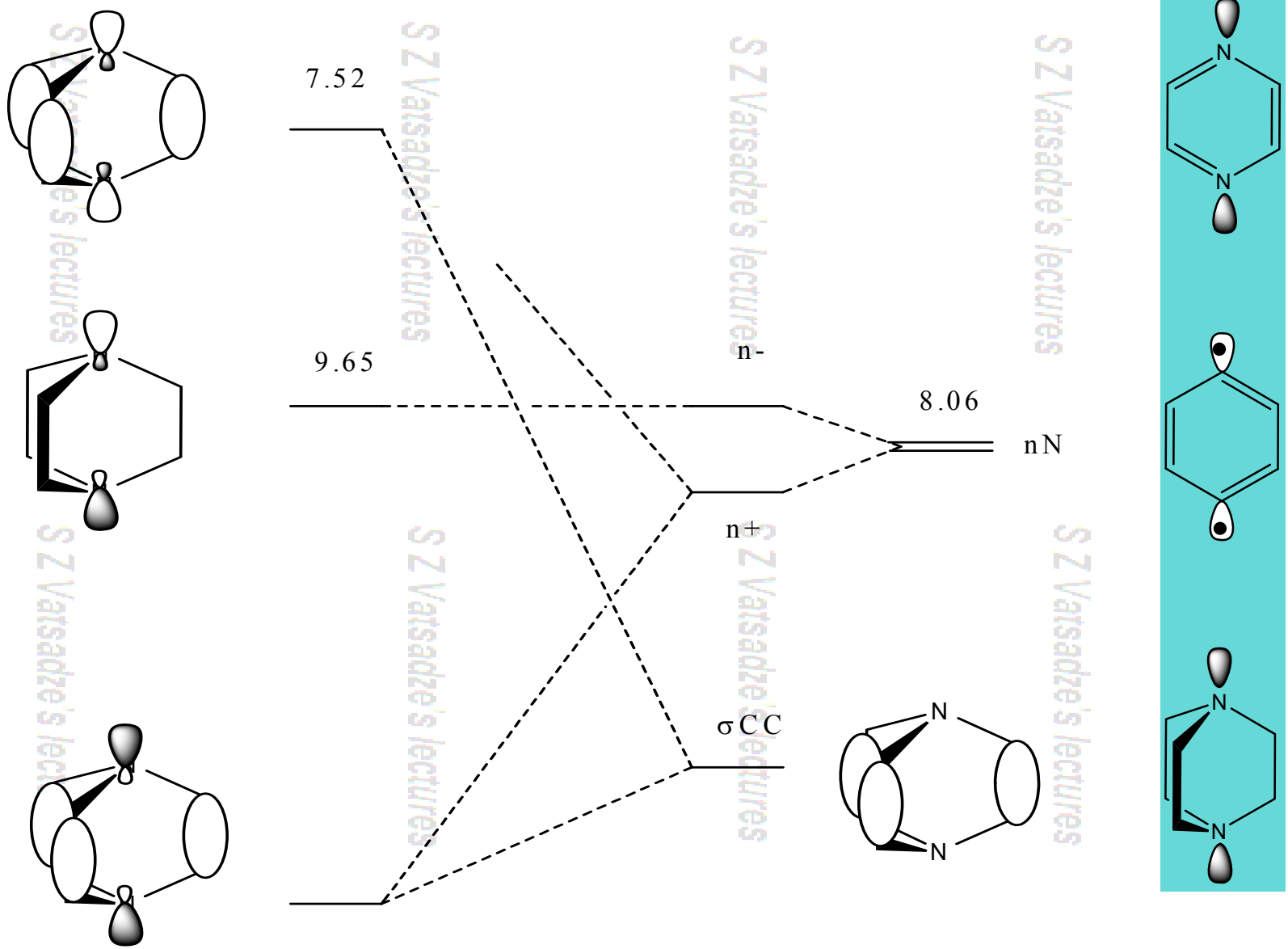
SS

8.70

9.55

Норборнен = 8.95

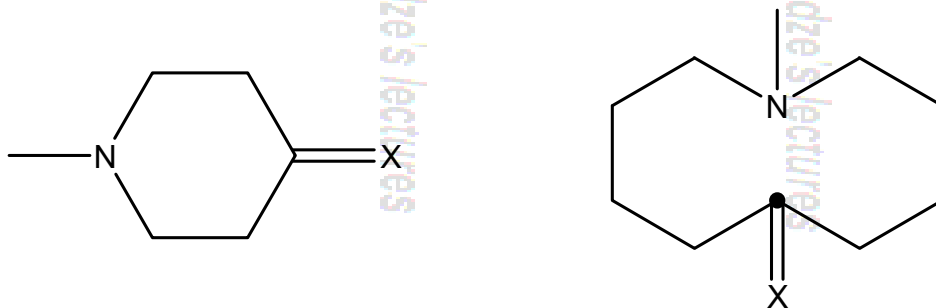
- Орбитальные взаимодействия через связи (ЧС) – вырожденные уровни



3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение

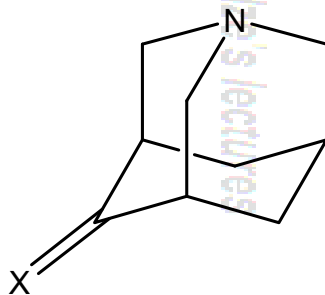
- Орбитальные взаимодействия через пространство (ЧП) и через связи (ЧС) – невырожденные уровни

1. Взаимодействие занятых орбиталей.
Применяется анализ фотоэлектронных спектров



X = CH₂, O

2. Взаимодействие занятых и вакантных орбиталей.
Применяется анализ электронных спектров поглощения и испускания. Возможно появление новых полос переноса заряда



3. Строение молекул. Делокализация и сопряжение