



Санкт-Петербургский государственный университет

Генетическая связь между основными классами органических соединений

профессор СПбГУ,
доктор химических наук

Карцова Анна Алексеевна

Санкт-Петербург
2011



Алиса (в Стране Чудес Чеширскому коту):

– Скажите, а куда мне отсюда идти?

Чеширский кот:
– Это зависит от того, куда Вы хотите прийти?



От простого – к сложному

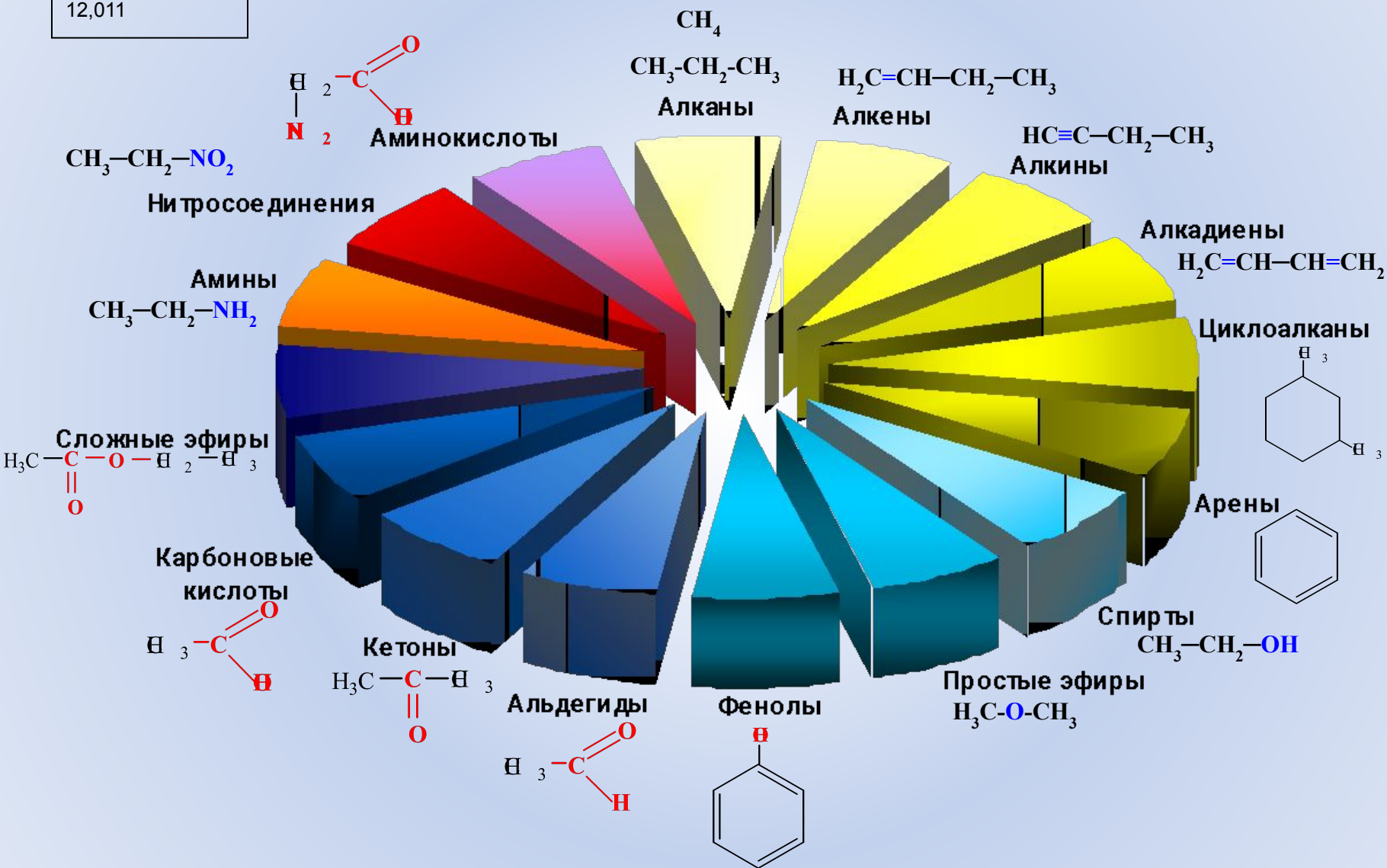
Состав

Строение

Свойства

6
C
 УГЛЕРОД
 12,011

Основные классы органических веществ



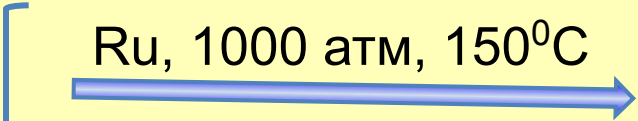
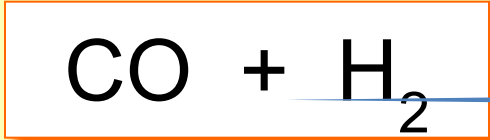
Стратегия синтеза

- ✦ Выбор исходного сырья
- ✦ Построение углеродного остова молекулы
- ✦ Введение, удаление или замена функциональной группы
- ✦ Защита группы
- ✦ Стереоселективность

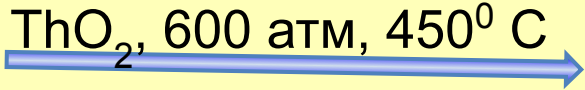
«Я хочу воспеть хвалу сотворению молекул – химическому синтезу...

...Я глубоко убежден, что он и есть искусство. И в то же время синтез – это логика».

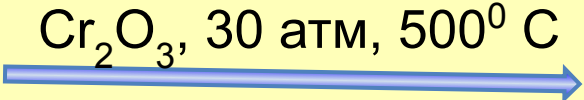
Роальд Хоффман
(Нобелевская премия по химии 1981 г)



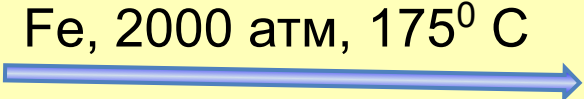
ПАРАФИНЫ



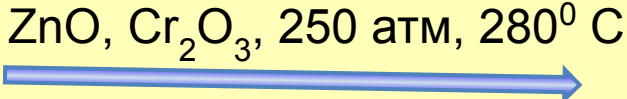
ИЗОПАРАФИНЫ



**ТОЛУОЛ,
КСИЛОЛЫ**



**ВЫСШИЕ
СПИРТЫ**



CH₃OH

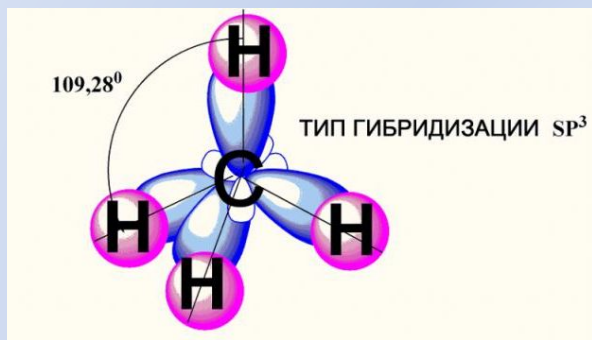
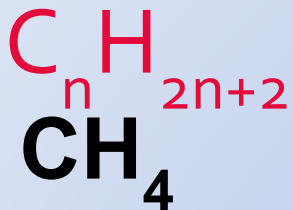
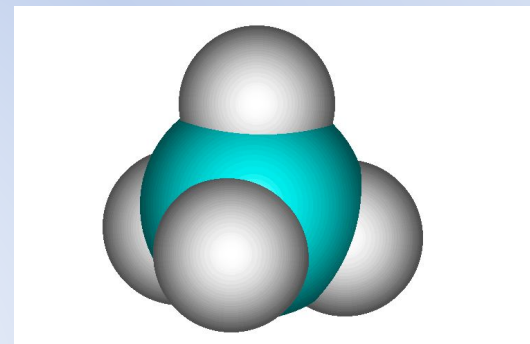
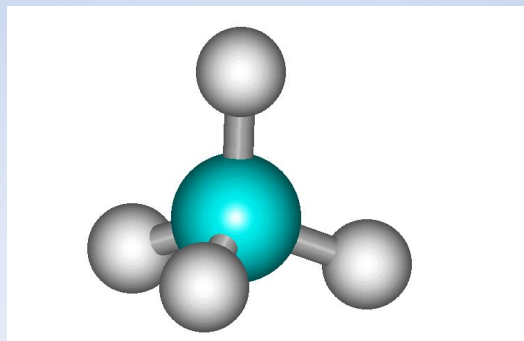


Схема образования σ -связей в молекуле метана



Модели молекул метана: шаростержневая (слева) и масштабная (справа)

Прогноз реакционной способности

Тетраэдрическое строение

sp^3 -гибридизация

σ - СВЯЗИ

$X \text{---} Y$ гомолитический разрыв
СВЯЗИ

- Реакции радикального замещения (S_R)
- Горение
- Дегидрирование

S – англ. *substitution* – замещение

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНА

8

Синтетический бензин

СИНТЕЗ ГАЗ
CO + H₂

CCl₃NO₂
хлорпикрин

CH₃NH₂
метиламин

CH₃NO₂ – НИТРОМЕТАН

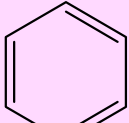
H₂O, Ni, 900^o C
Конверсия

O₂,
Окисление

**CH₄
МЕТАН**

HNO₃, 475^o C
Нитрование

1500^oC
пиролиз



Бензол

CH₃OH – МЕТАНОЛ

HCHO – МЕТАНАЛЬ

HCOOH -
муравьиная кислота

C₂H₂ – АЦЕТИЛЕН

H₂ – ВОДОРОД

C – САЖА

Cl₂, hν
Хлорирование

CH₃Cl – МЕТИЛХЛОРИД

CH₂Cl₂ – ДИХЛОРМЕТАН

CHCl₃ – ТРИХЛОРМЕТАН

CCl₄ – ТЕТРАХЛОРМЕТАН



растворители

CHFC₂ фреон



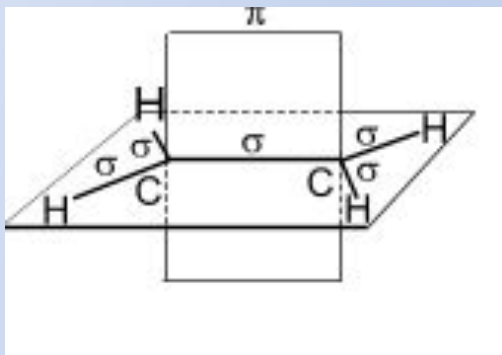
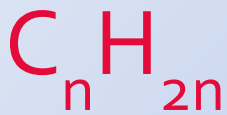


Схема образования σ -связей с участием sp^2 -гибридных облаков атома углерода

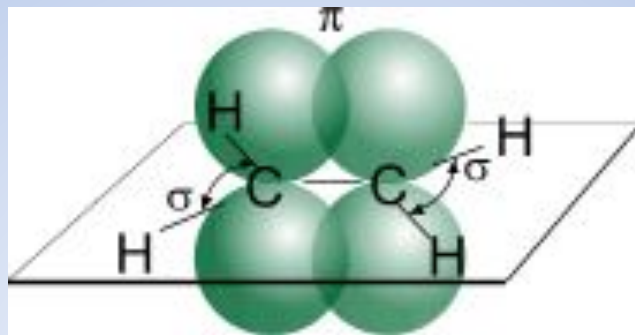
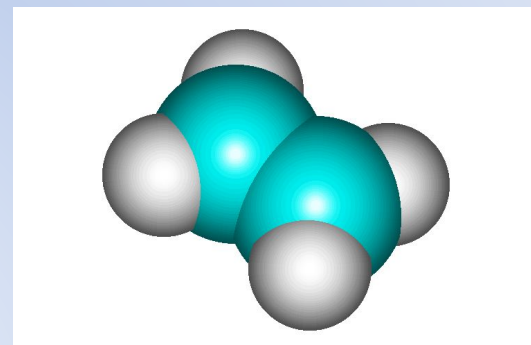


Схема образования π -связей с участием p-облаков атома углерода



Модель молекулы этилена

Прогноз реакционной способности

Молекула плоская ($\angle 120^\circ$)

sp^2 – гибридизация

σ – и π – связи

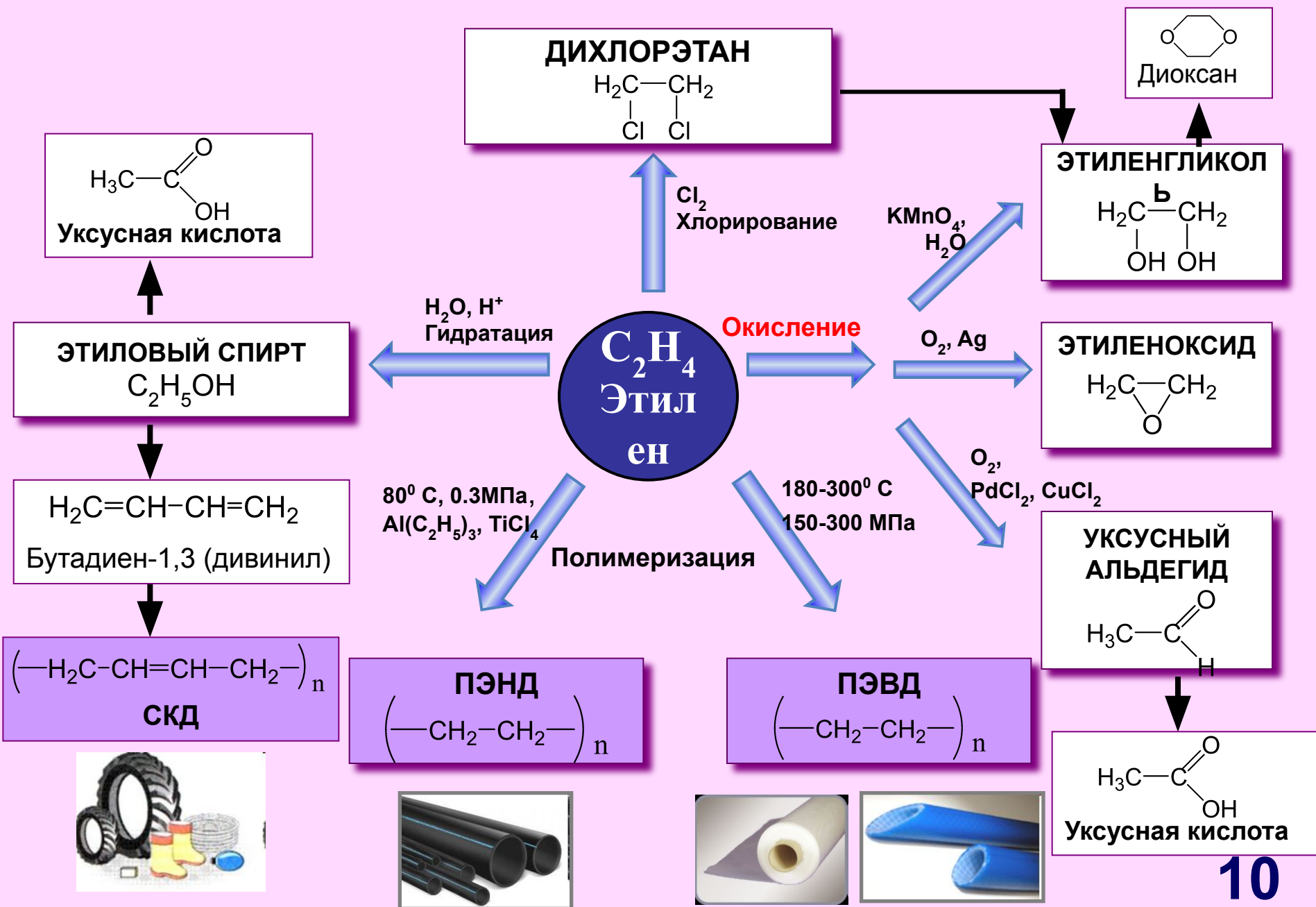
$E_{\text{св}}(\text{C}=\text{C}) = 611 \text{ кДж/моль}$

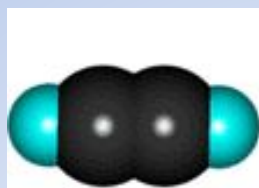
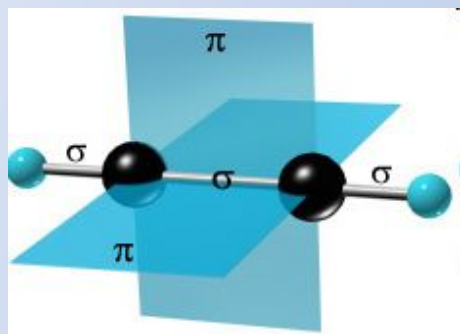
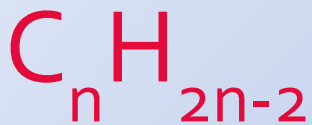
$E_{\text{св}}(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ кДж/моль}$

- Реакции электрофильного присоединения (A_E)
 - Полимеризация
 - Окисление
 - Горение

A – англ. *addition* – присоединение

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНА

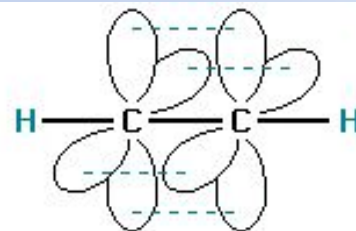




Масштабная
модель



Шаростержневая
модель



Атомно-орбитальная
модель

Схема образования σ - связей и π - связей с участием sp -гибридных облаков атома углерода

Модели молекулы ацетилена

Прогноз реакционной способности

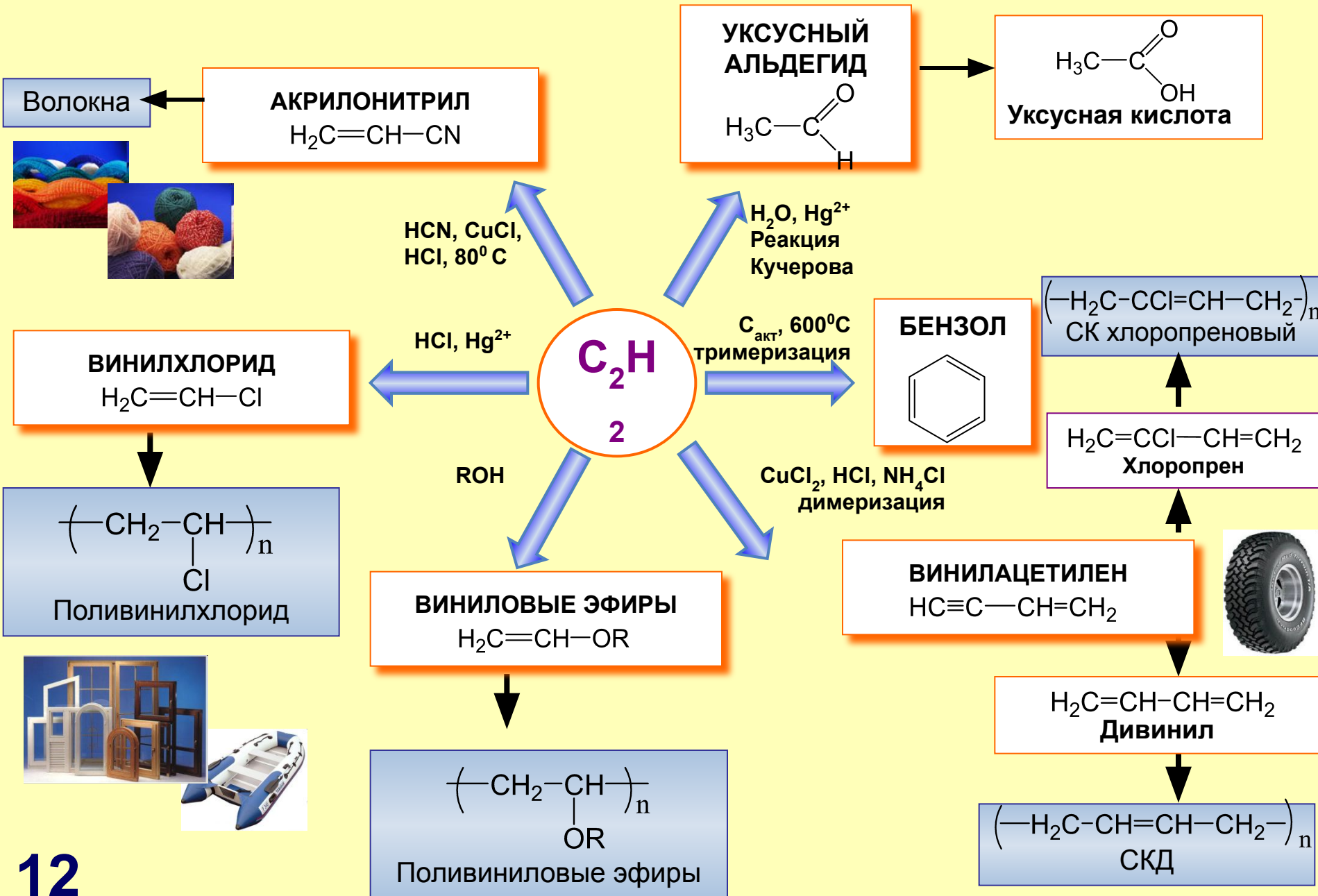
Линейное строение ($\angle 180^\circ$)
(цилиндрическое распределение
электронной плотности)

sp – гибридизация

σ – и 2π – связи

- реакции электрофильного присоединения (A_E)
- окисление
- ди-, три- и тетрамеризации
- горение
- реакции с участием «кислого» атома водорода

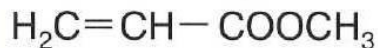
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА



СК – синтетический каучук

СКБ – синтетический каучук бутадиеновый

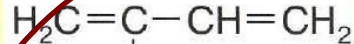
СКИ – синтетический каучук изопреновый

ВИНИЛАЦЕТАТ

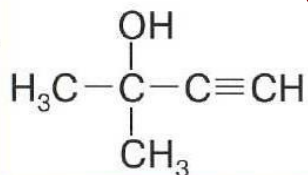
волокна

АКРИЛОНИТРИЛ

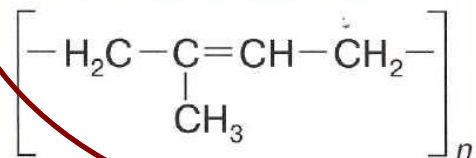
HCN, CuCl, HCl, 80 °C



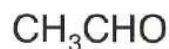
изопрен

**2-МЕТИЛ
БУТИН-3-ОЛ-2**

←



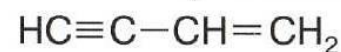
СКИ

**УКСУСНЫЙ
АЛЬДЕГИД**уксусная
кислотаH₂O (Hg²⁺, H⁺)
реакция
КучероваCH₃COOH**БЕНЗОЛ**C акт., 600 °C
тримеризация

СК хлоропреновый



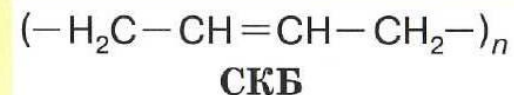
хлоропрен

CuCl, HCl, NH₄Cl
димеризация**ВИНИЛАЦЕТИЛЕН**H₃C-CO-CH₃
(ацетон)HCl, Hg²⁺

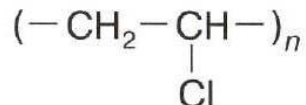
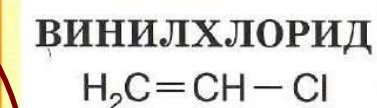
ROH

**ВИНИЛОВЫЕ
ЭФИРЫ**

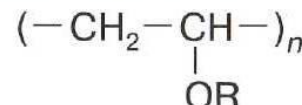
дивинил



СКБ



поливинилхлорид



поливиниловые эфиры

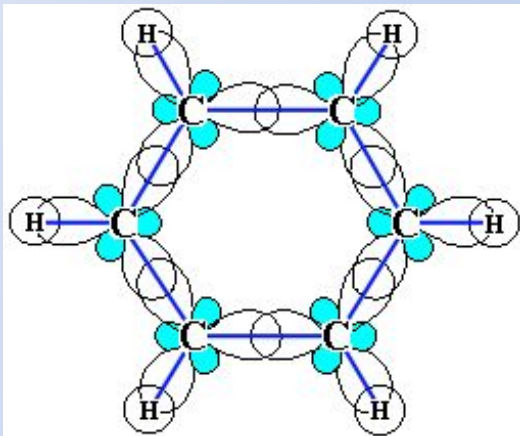
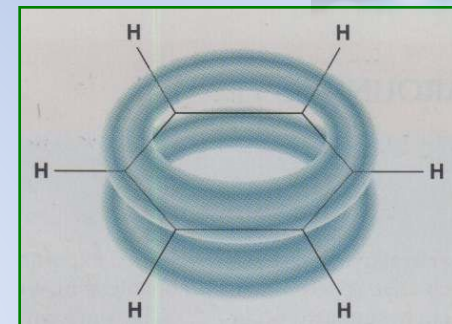
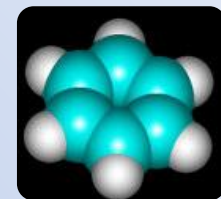


Схема образования **σ -связей** в молекуле бензола с участием sp^2 – гибридных орбиталей атомов углерода



М. Фарадей
(1791–1867)

Английский физик и химик. Основатель электрохимии. Открыл бензол; впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, аммиак, оксид азота (IV).



Делокализация электронной плотности в молекуле бензола

Плоская молекула

sp^2 – гибридизация

σ – и π – связи

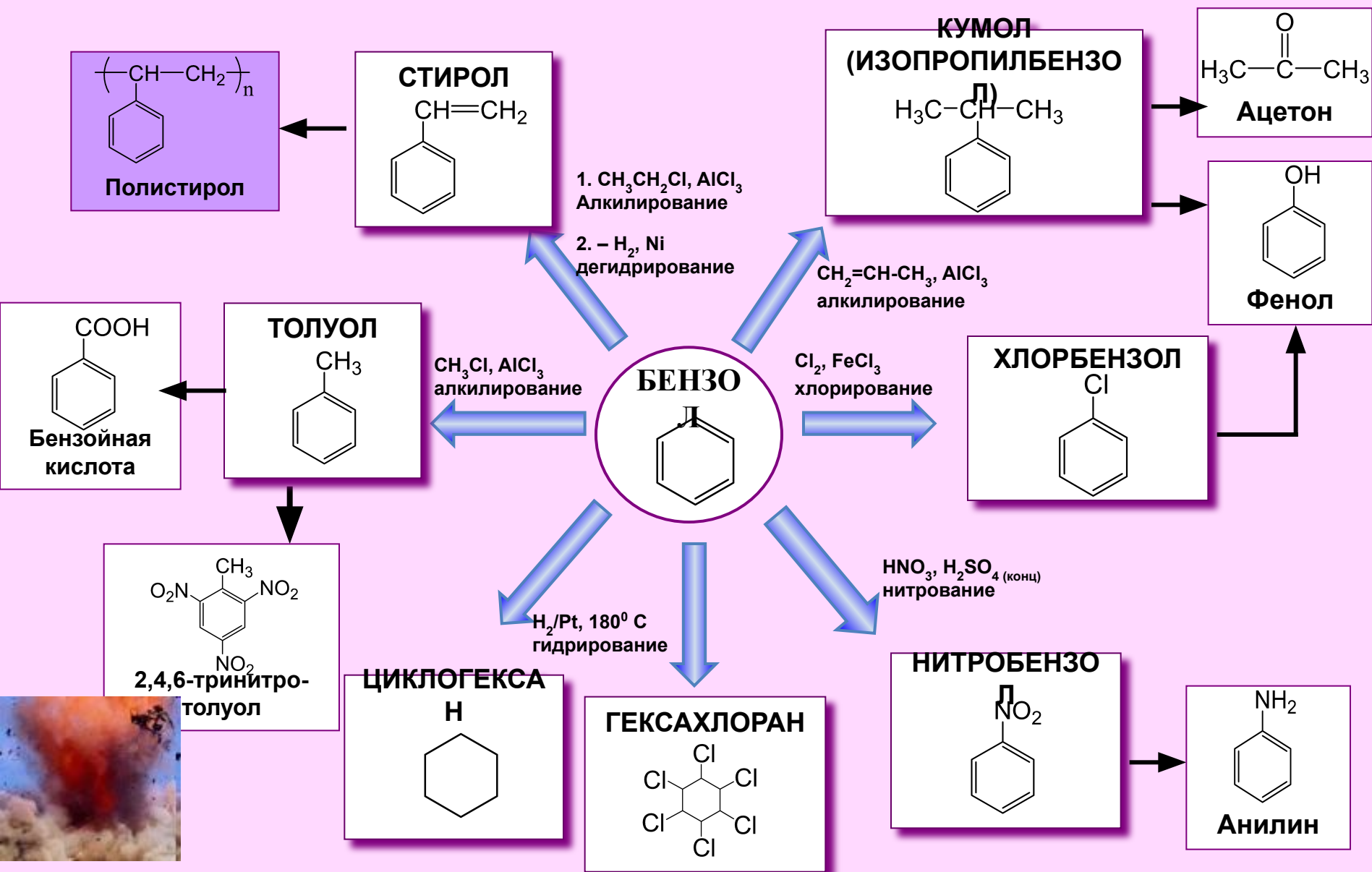
Ароматическая структура

Реакционной способности

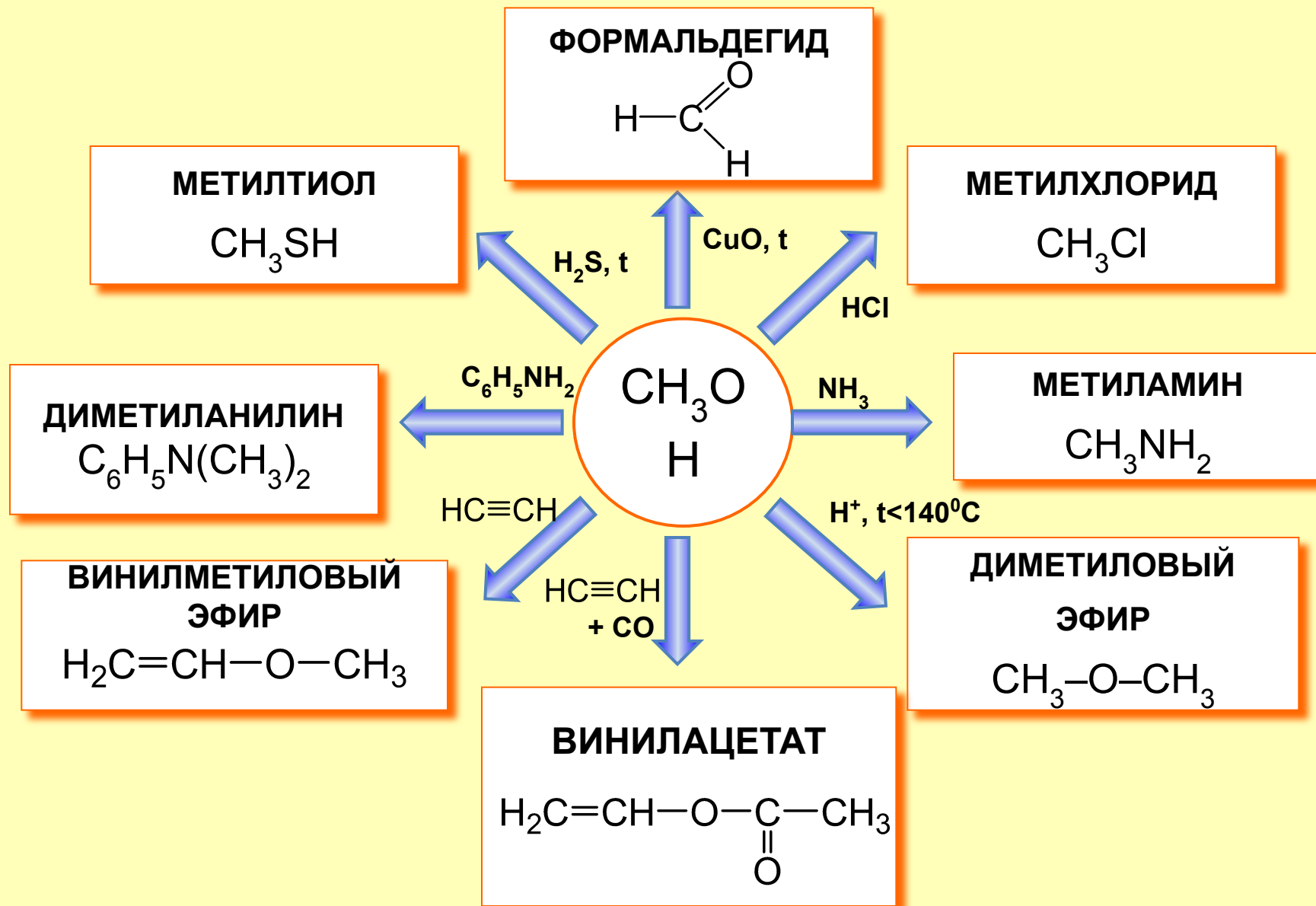
реакции электрофильного замещения (S_E)

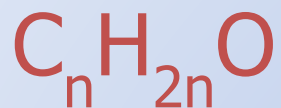
- Реакции радикального присоединения (A_R)
- Горение

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛА

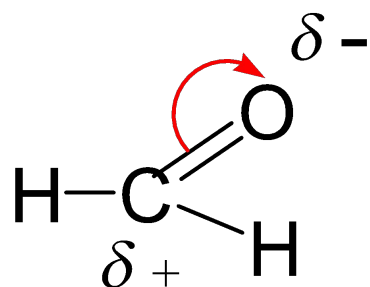


СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНОЛА

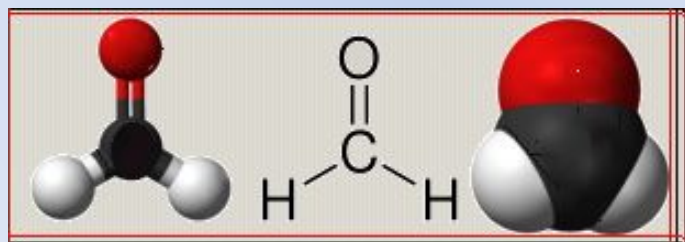




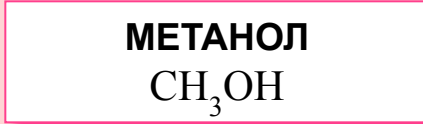
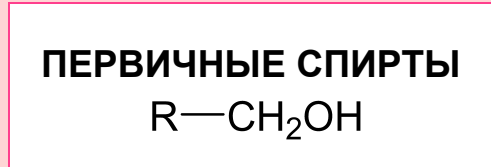
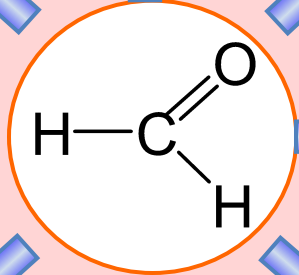
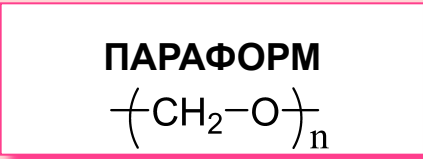
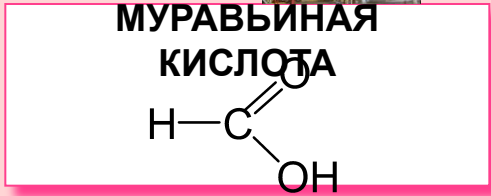
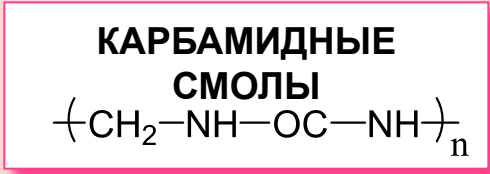
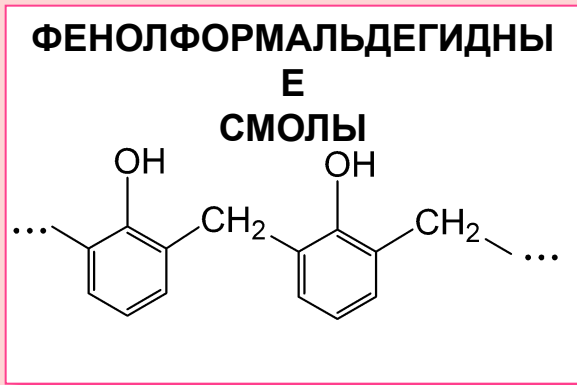
Прогноз реакционной способности



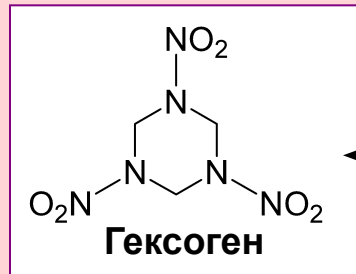
- Окисление
- Восстановление
- Реакции нуклеофильного присоединения (A_E)
- Конденсация



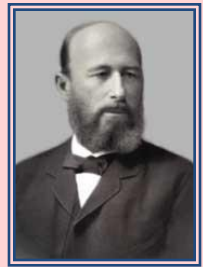
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА



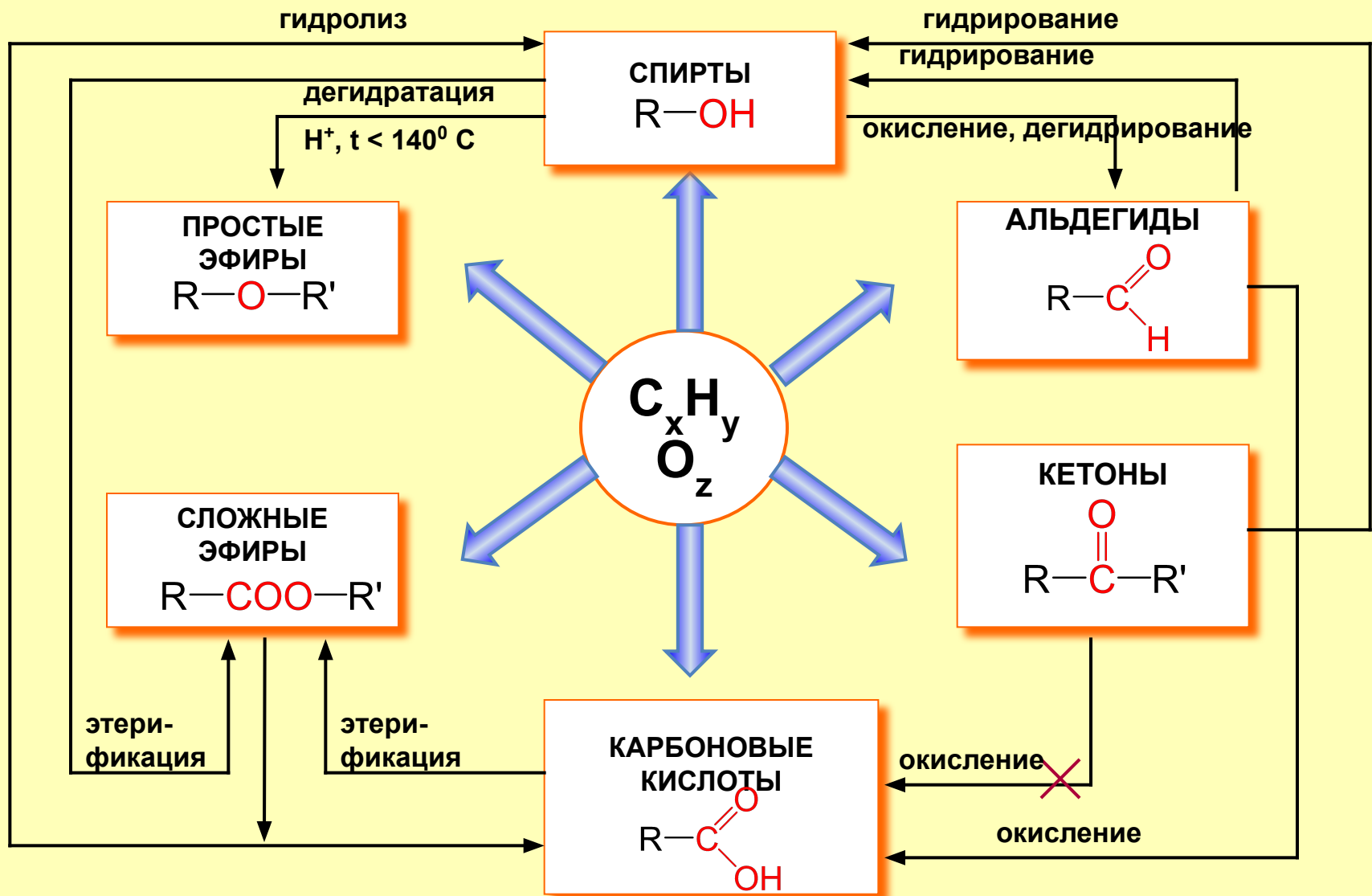
[H]



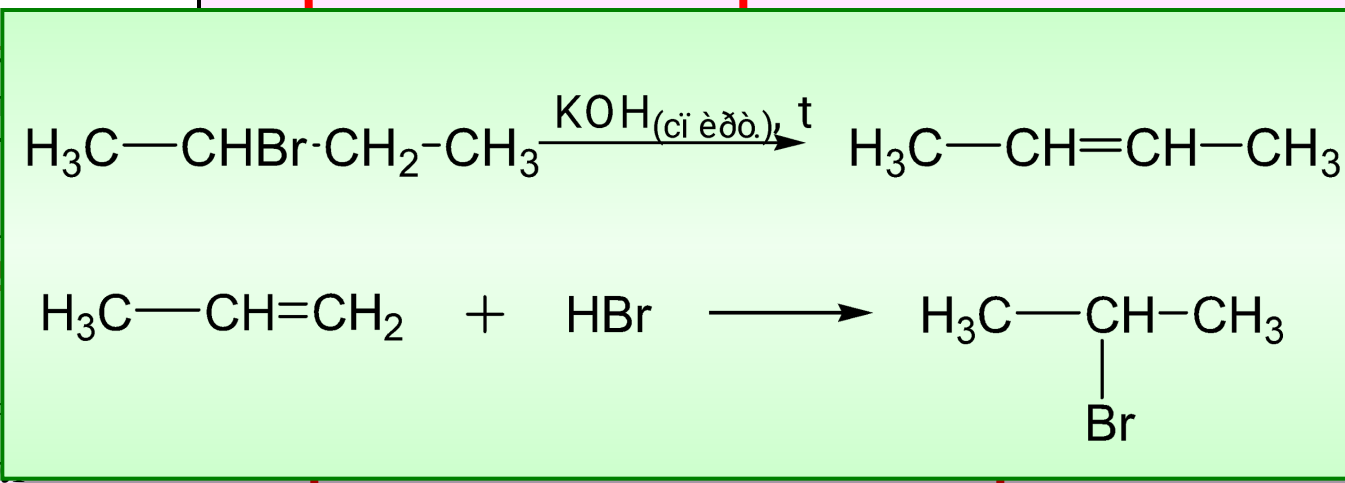
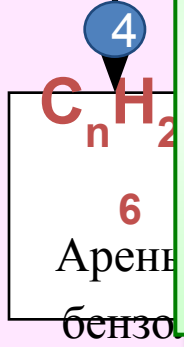
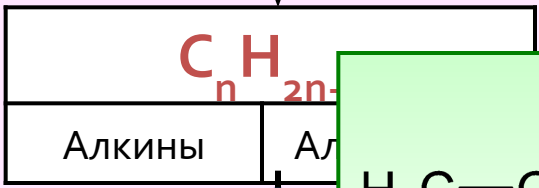
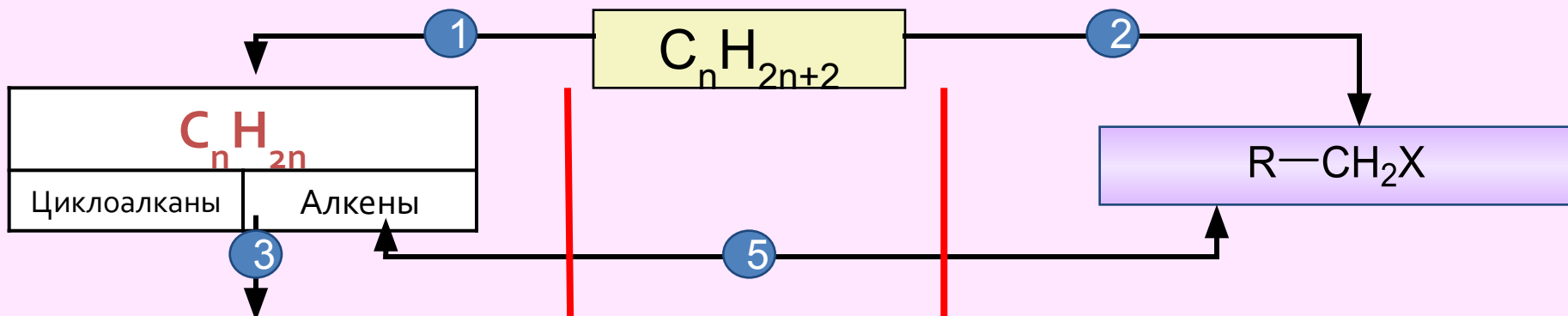
1861 г.
А.М. Бутлеров

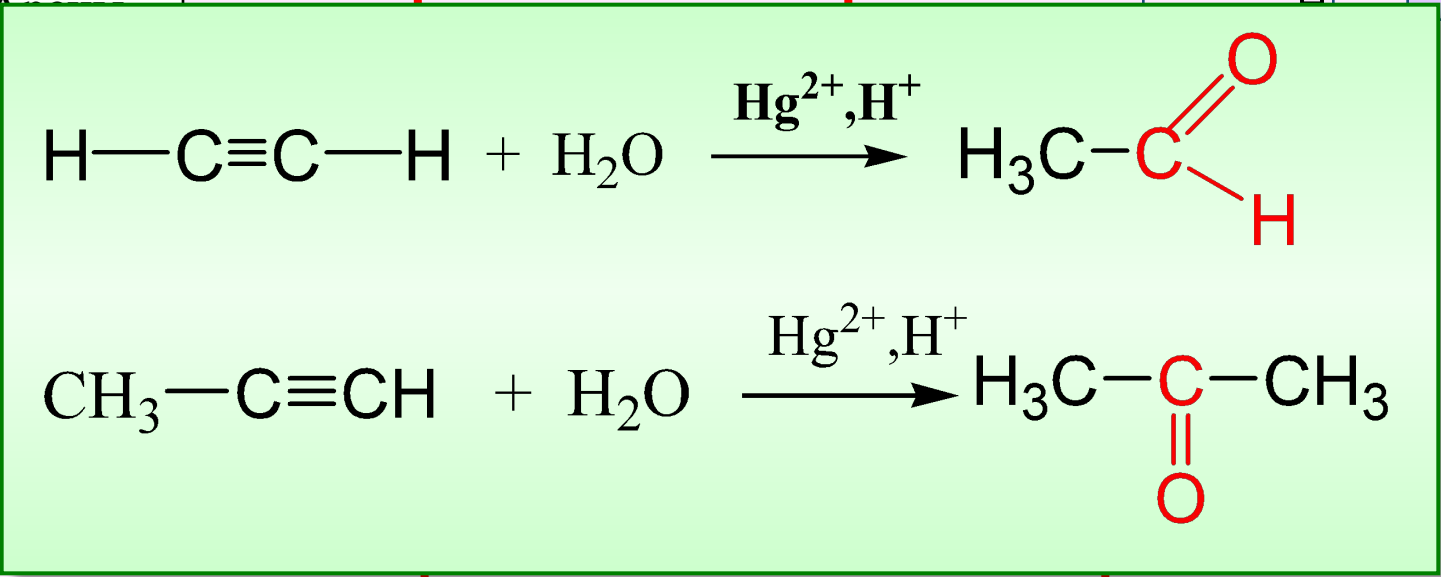
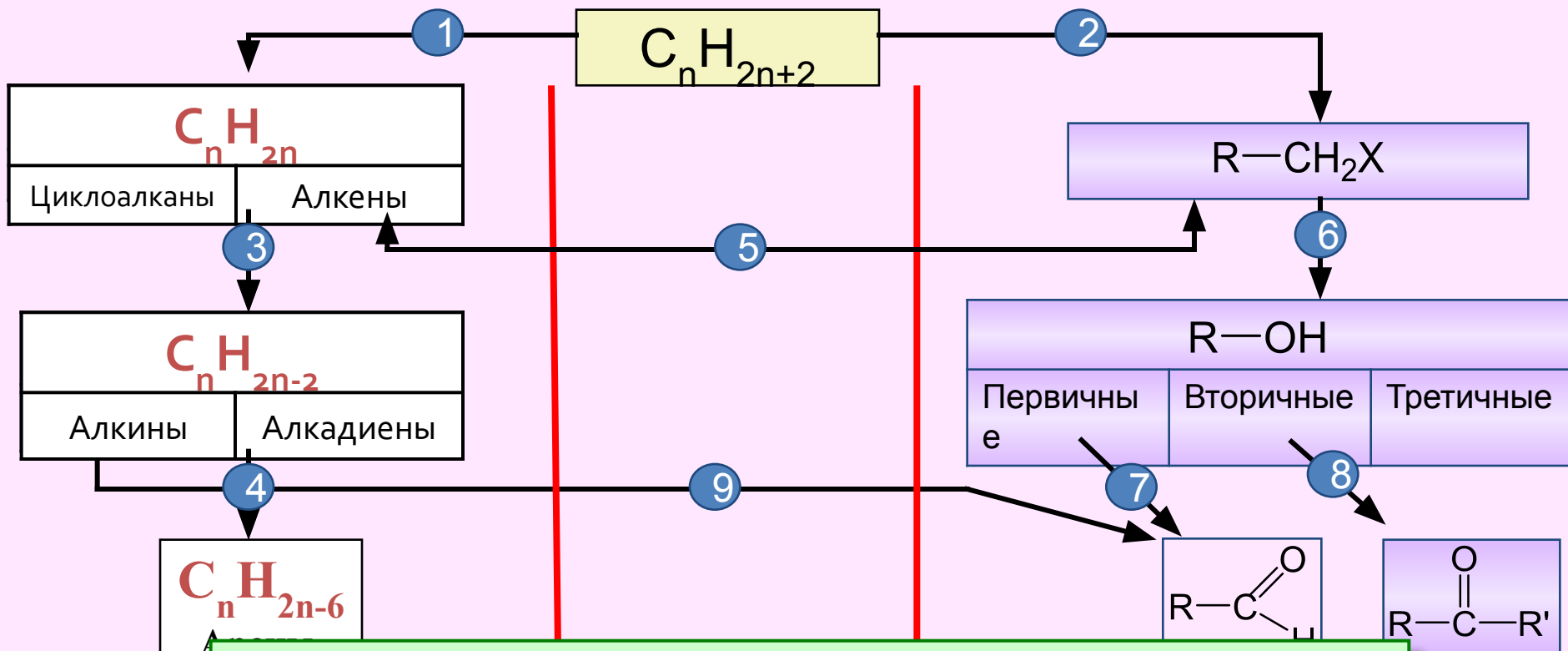


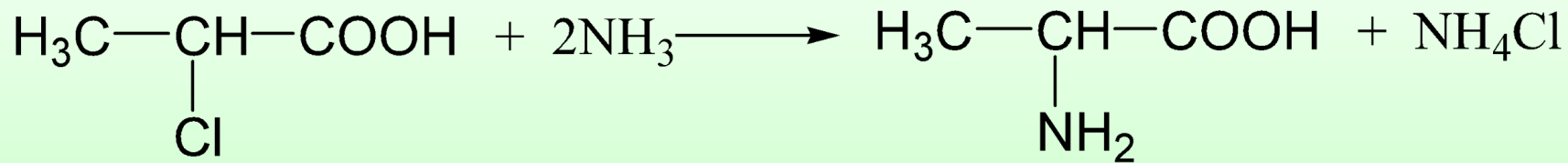
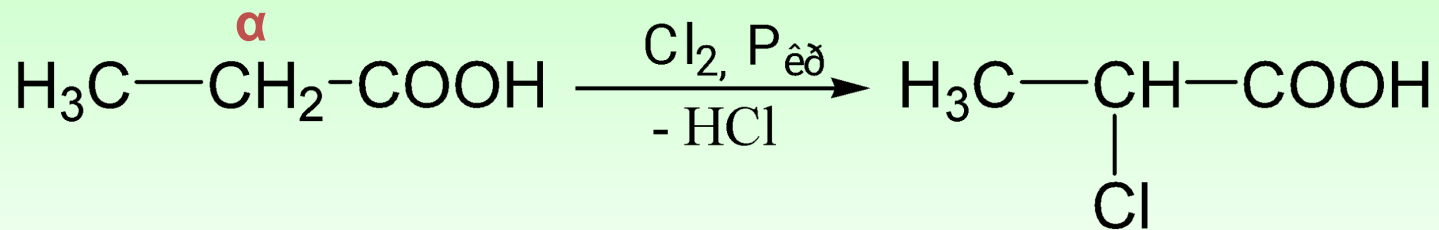
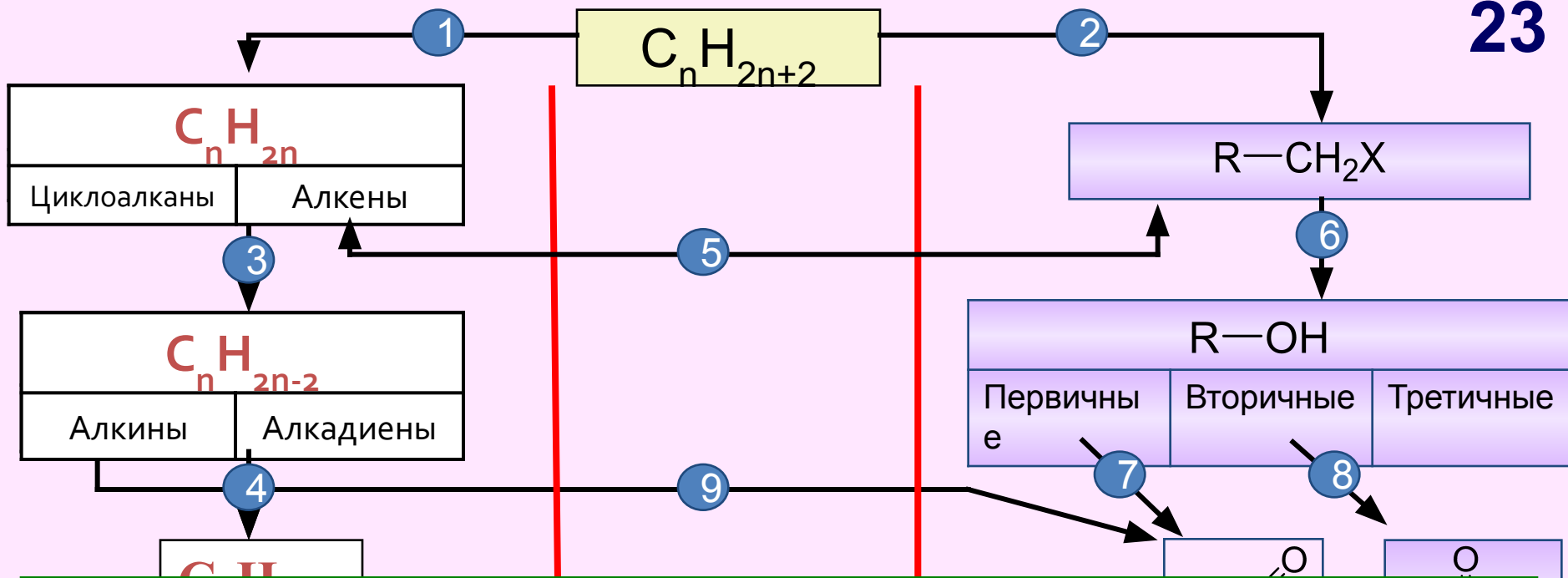
Генетическая связь кислородсодержащих органических соединений

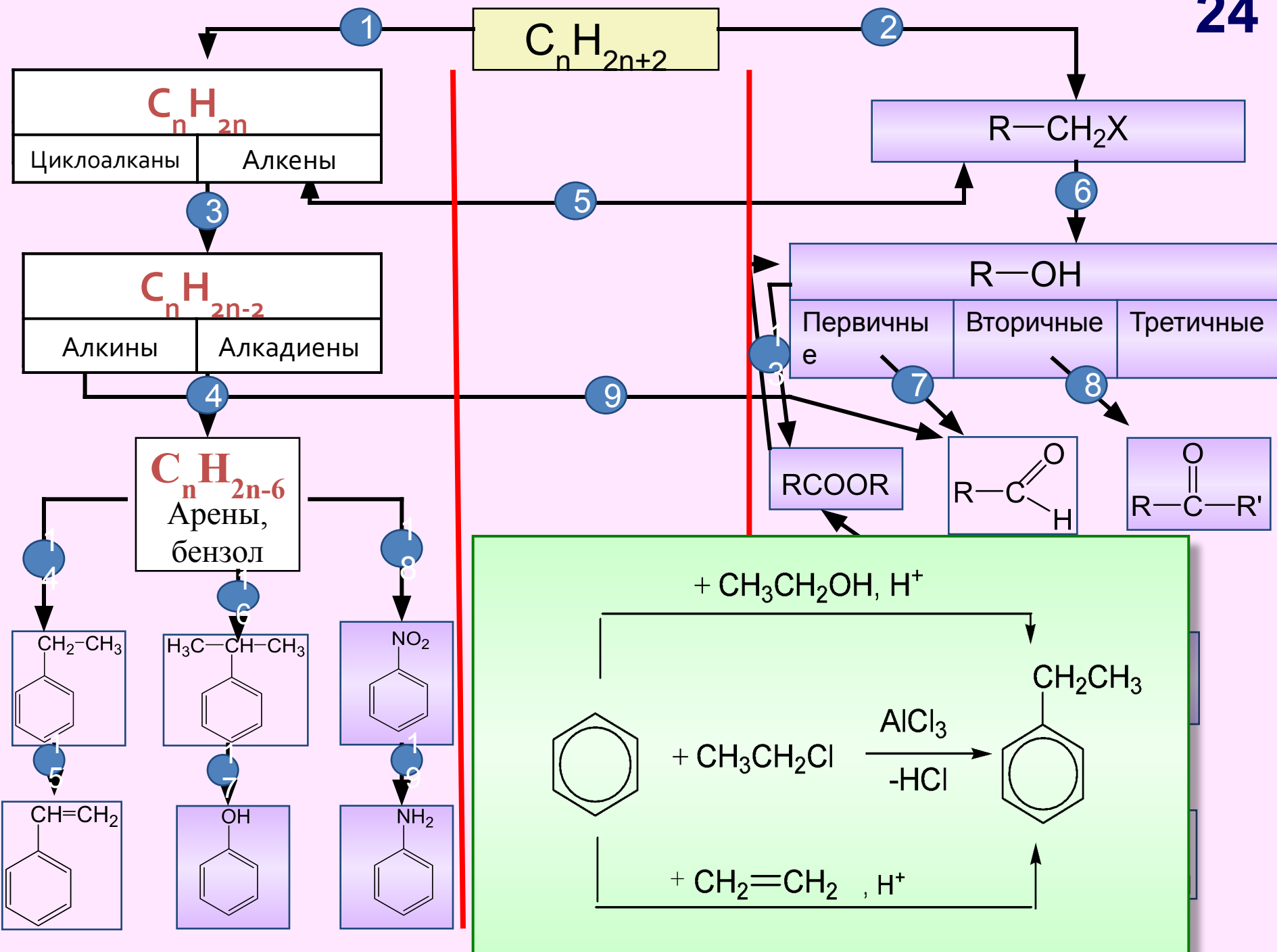


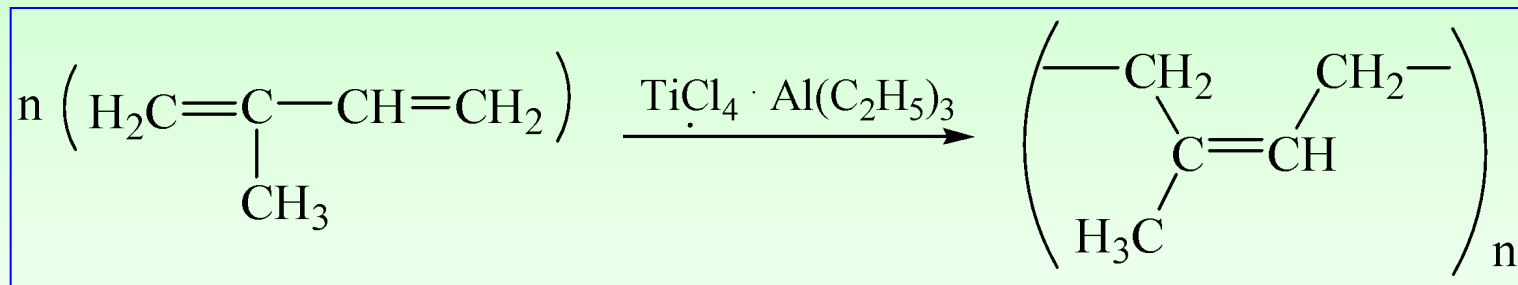
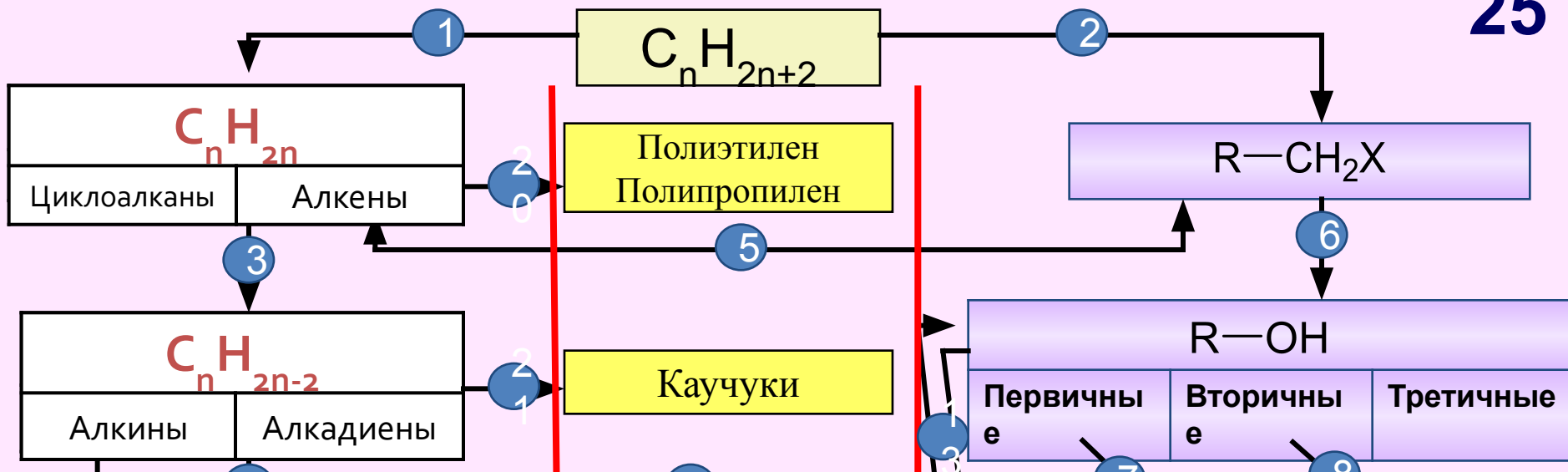
ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



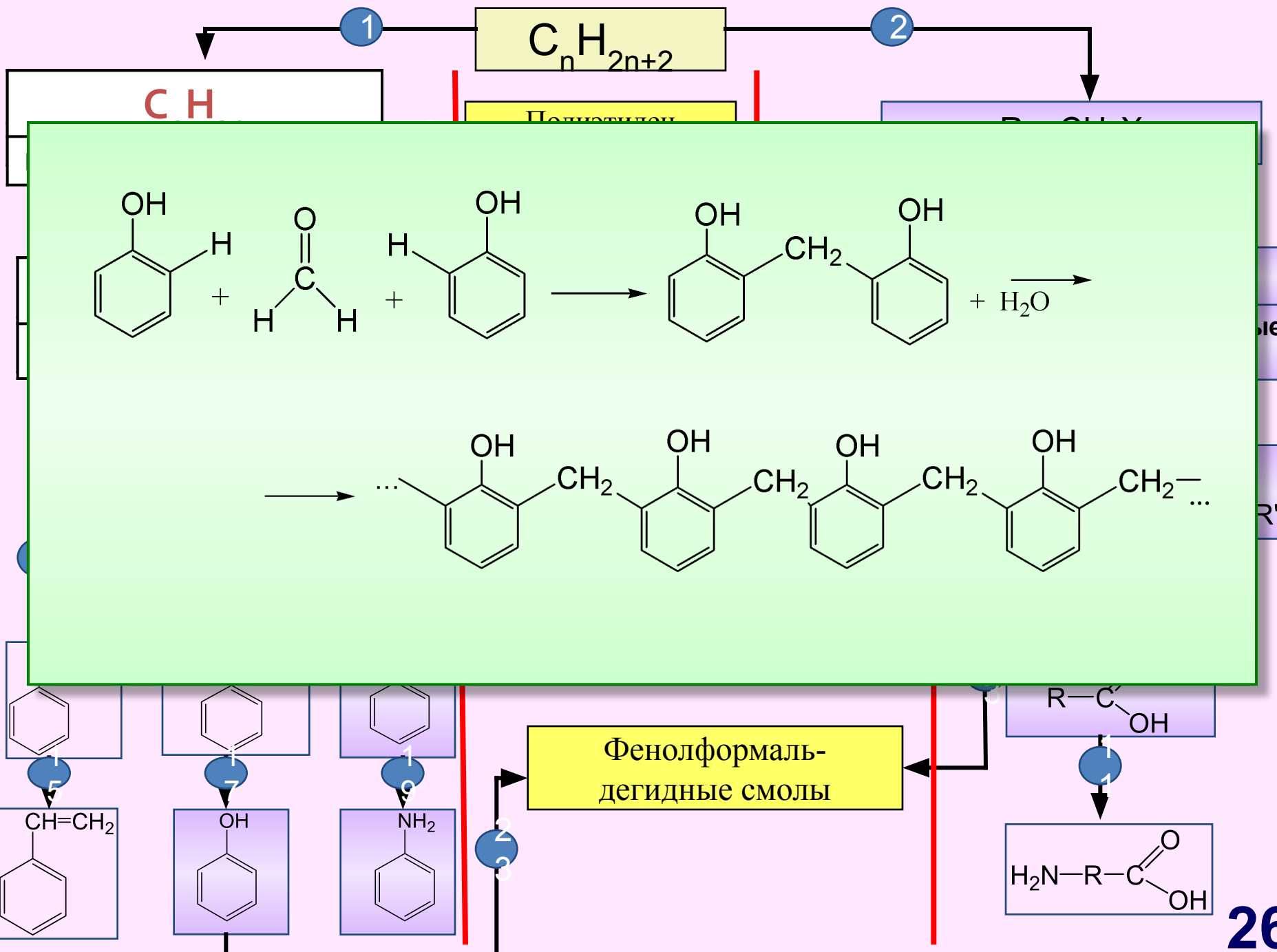


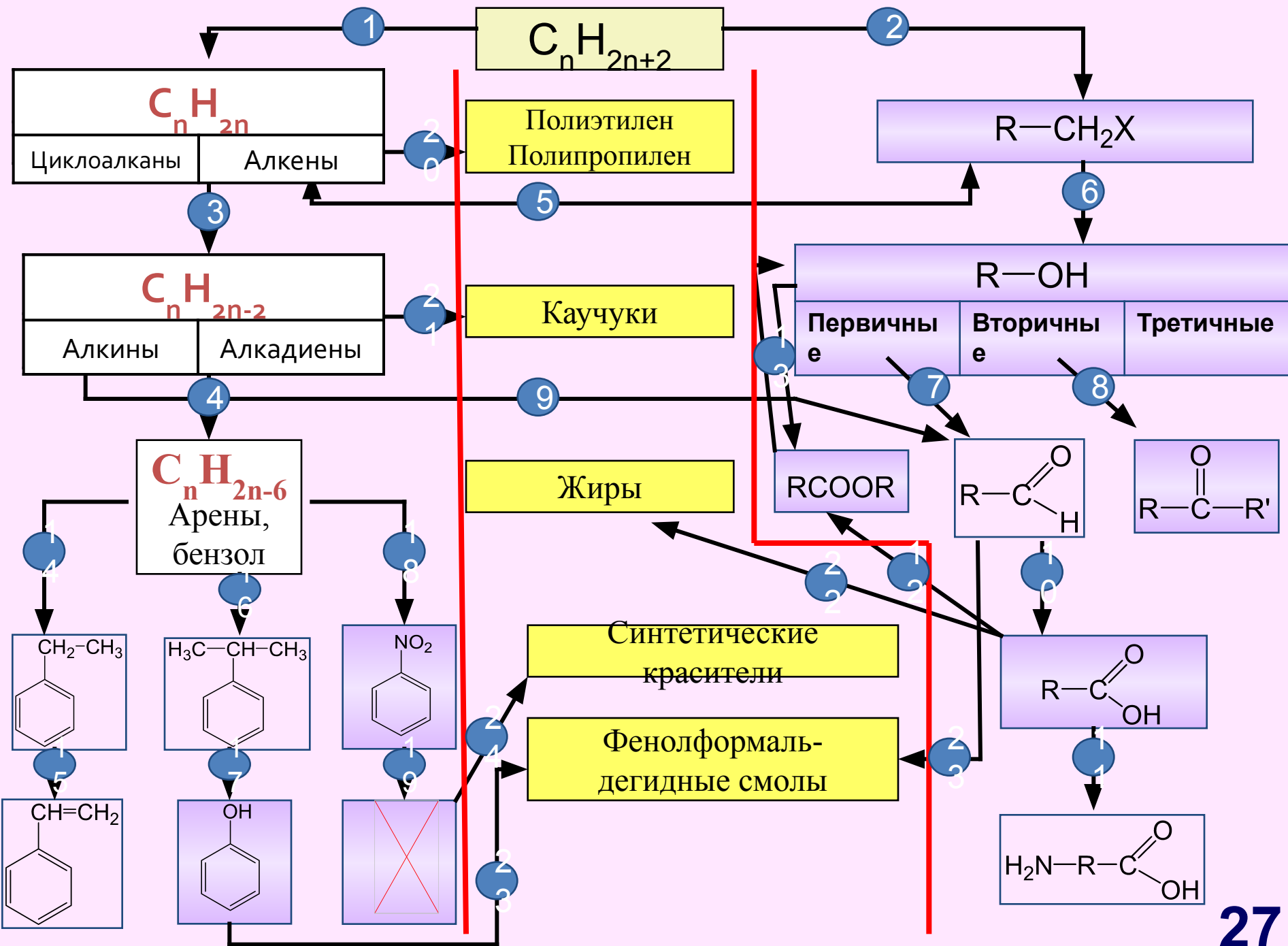






Катализатор Циглера – Натта (1963 г)

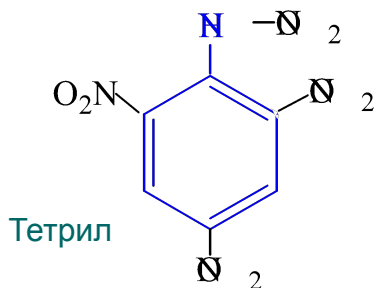




Применение анилина



Взрывчатые вещества



Лекарственные вещества

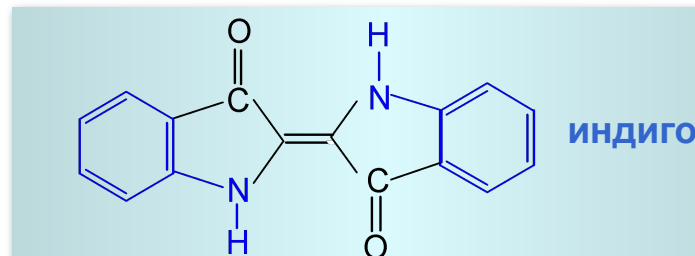
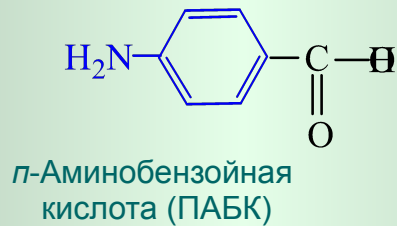
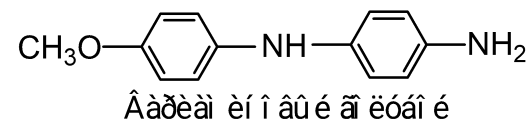
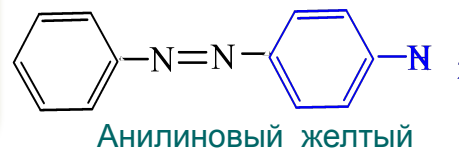
Парацетамол

Стрептоцид

Фталазол

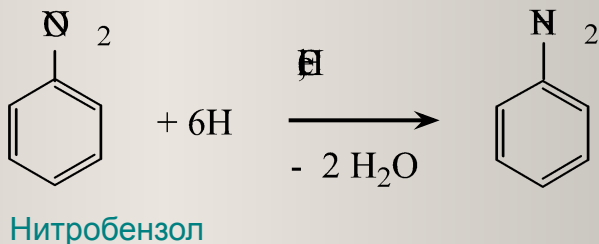
Норсульфазол

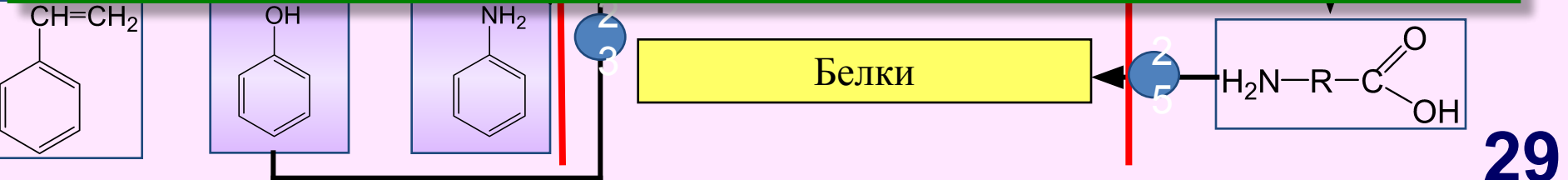
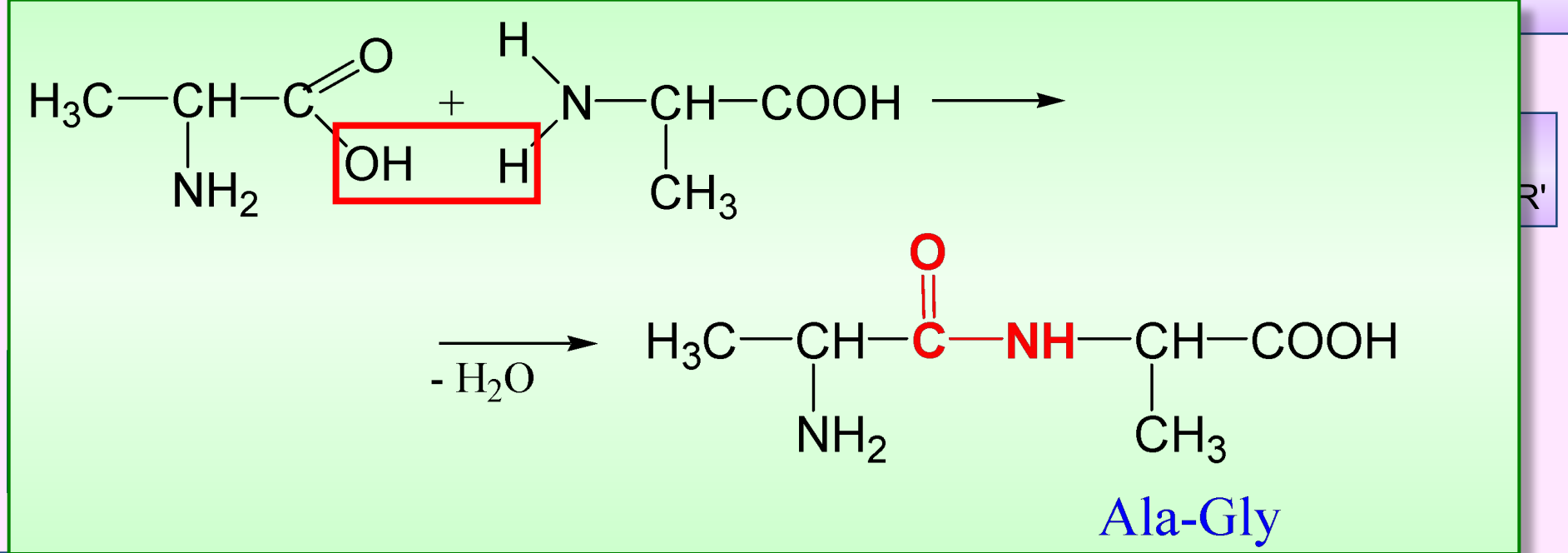
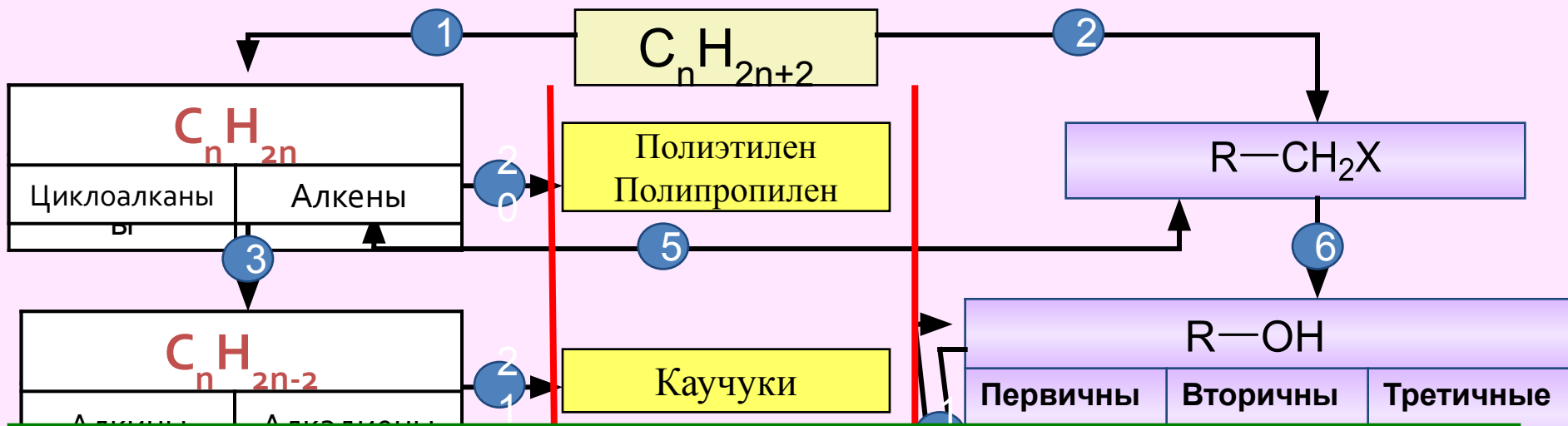
Красители



Н.Н. Зинин
(1812 – 1880)

Получение анилина –
реакция Зинина







Спасибо за внимание!

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

