

ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Проф., д.х.н. Исляйкин Михаил Константинович

*В работе над электронным методическим сопровождением
лекционного курса принимала участие студ.
Чаленко Александра Сергеевна*

Целью дисциплины является изучение теоретических основ химико-технологических процессов тонкого органического, основного и нефтехимического синтеза.

Теоретический курс включает три раздела:

- Механизмы органических реакций.
- Кинетика и термодинамика органических реакций.
- Теоретические основы катализа.

Структура дисциплины
«Теория химико-технологических процессов
органического синтеза»

Вид учебной работы	Всего часов
Аудиторные занятия (всего)	26
В том числе:	-
Лекции	16
Практические занятия (ПЗ)	10
Контрольная работа	1
Вид аттестации (зачет, экзамен)	Зач, экз.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. - 448с.
2. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с. <http://www.twirpx.com/file/105004/>
3. Кудрик Е.В., Колесников Н.А., Любимцев А.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Часть 1. Механизмы органических реакций. / Под ред. Г.П.Шапошникова. Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. 2004. 156с.
4. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.
5. Кудрик Е.В. Вопросы для самоконтроля и варианты контрольных заданий по дисциплине «Теория химико-технологических процессов в органическом синтезе» для студентов специальности 2501 очной и заочной форм обучения: Методические указания для самостоятельной работы студентов / Сост. Е.В. Кудрик; Под. ред. Г.П. Шапошникова. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2004, 28с.

ЛИТЕРАТУРА

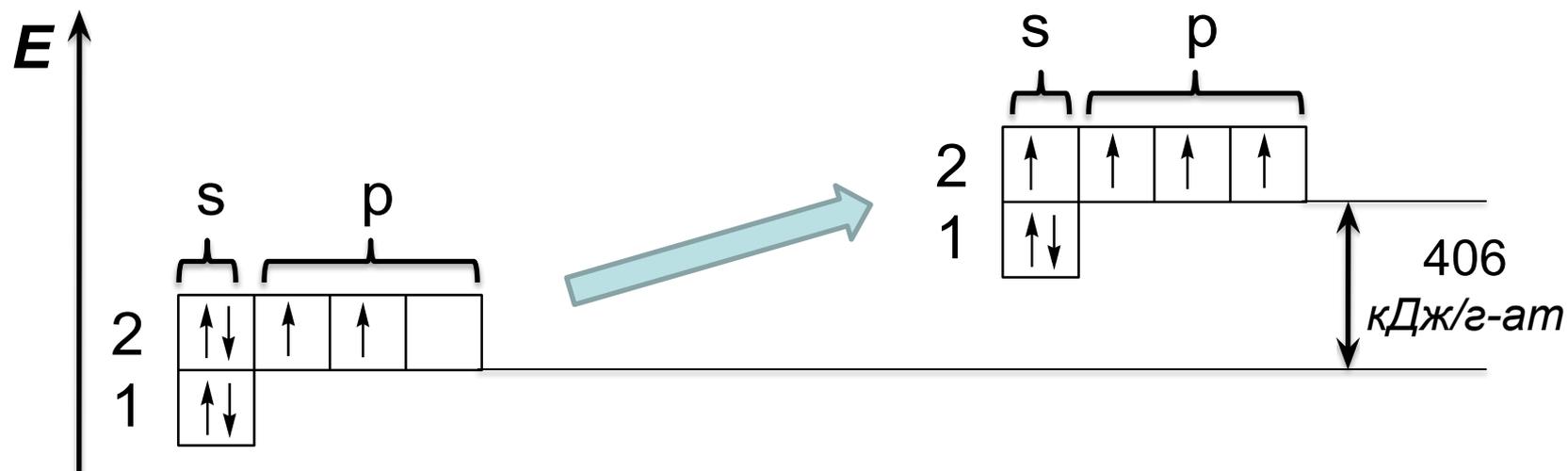
Дополнительная:

1. Лисицин В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. - М.: Химия, 1987. - 376с.
2. Лисицын В.Н. Химия и технология ароматических соединений. Учебное пособие. М.: [ДеЛи принт](#), 2014, 391 с.
3. Магерил Р.З., Магерил Е.Р. Теоретические основы химико-технологических процессов: учеб. пособие. 3-изд. – М.: ИД КДУ, 2013. – 92 с. **66 М123**.
4. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. Л.: Химия, 1984.
5. Теоретические основы органической химии; Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений: Учебник / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
6. Пассет Б.В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ.: Учебник. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 376с.
7. Исляйкин, М.К. Применение квантово-химических методов для описания свойств органических соединений: метод. указания/ М.К.Исляйкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т - Иваново 2005. -44 с.

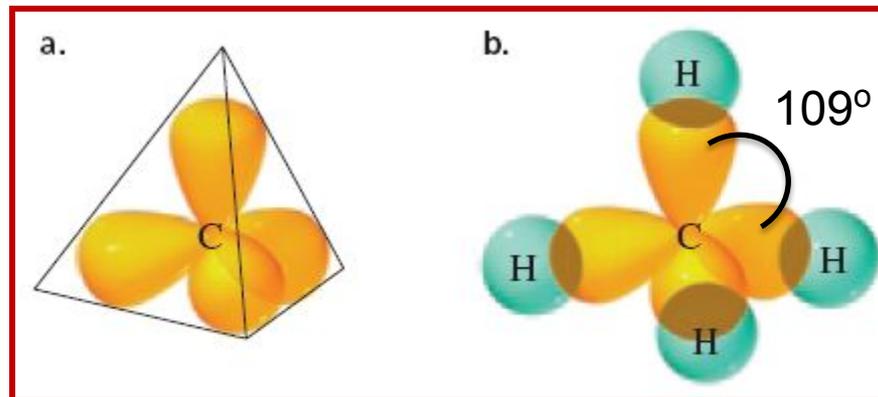
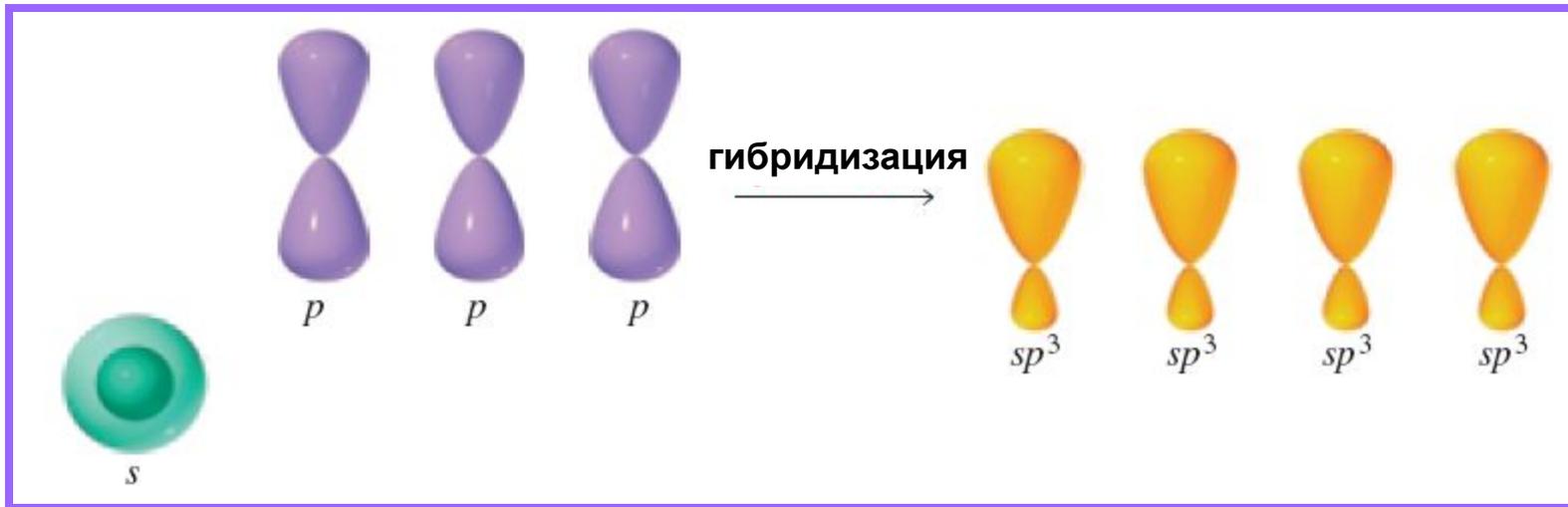
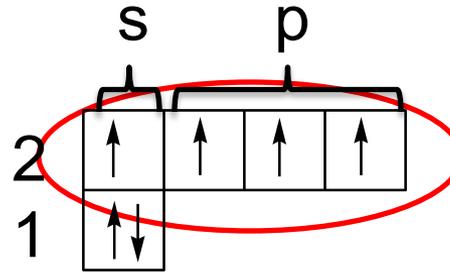
8. Эмануэль Н.И., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: ВШ, 1984. 464с.
9. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
10. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
11. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учеб. пособие. Томск: изд. ТПУ, 2005. – 118 с.
http://portal.tpu.ru/SHARED/s/STASYA_LS/i_work/tcp/Tab1/educational_supplies.pdf
12. Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books/books.htm>;
www.xumuk.ru.

ВВЕДЕНИЕ

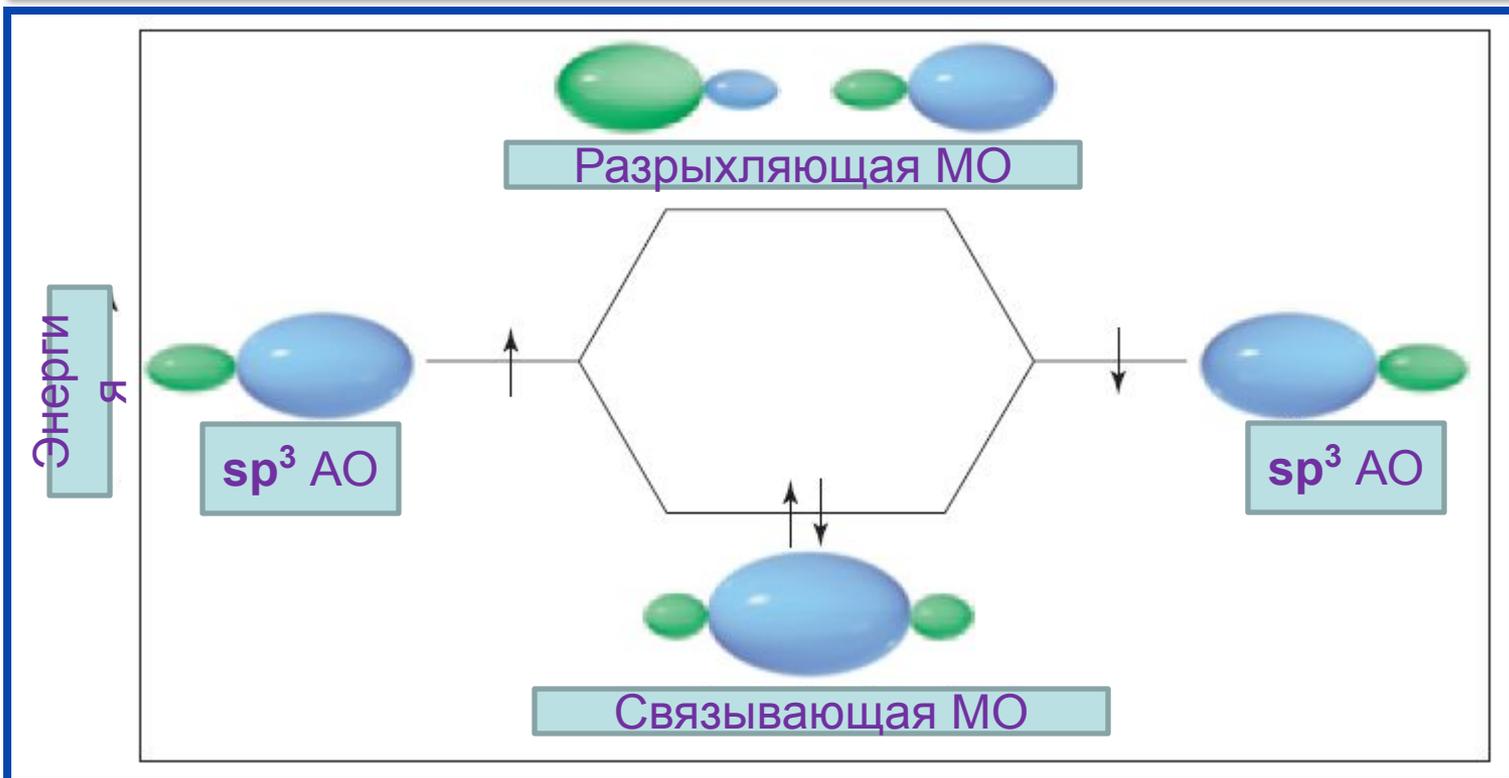
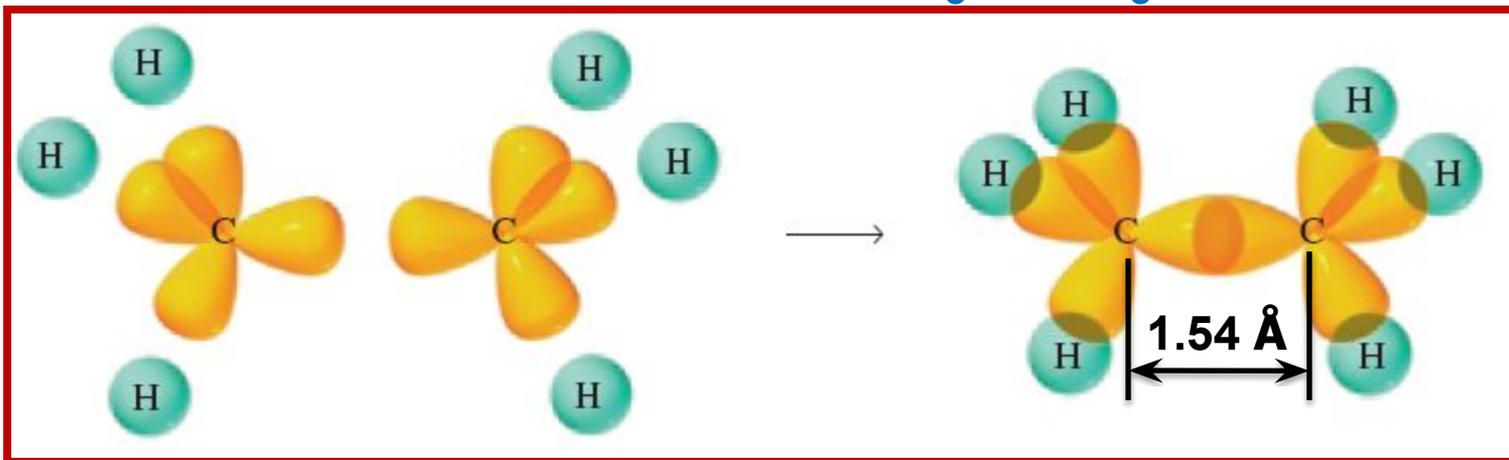
Электронное строение атома углерода



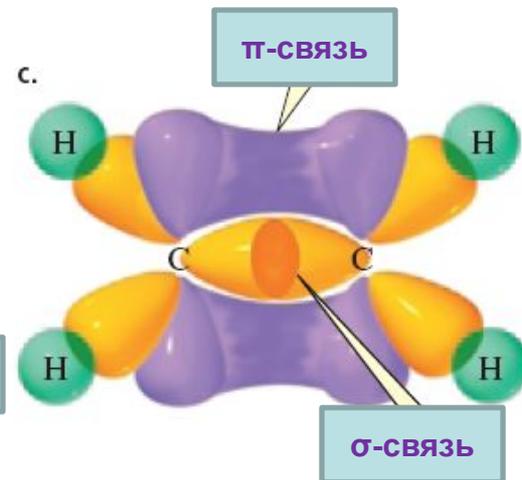
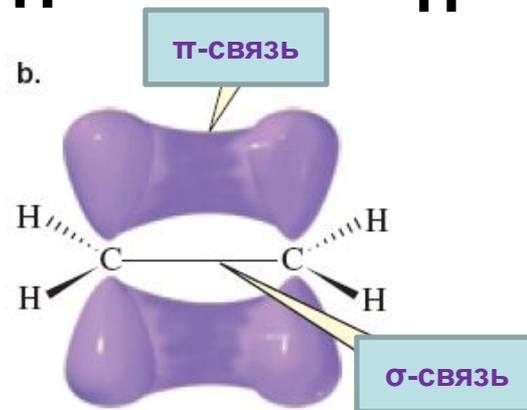
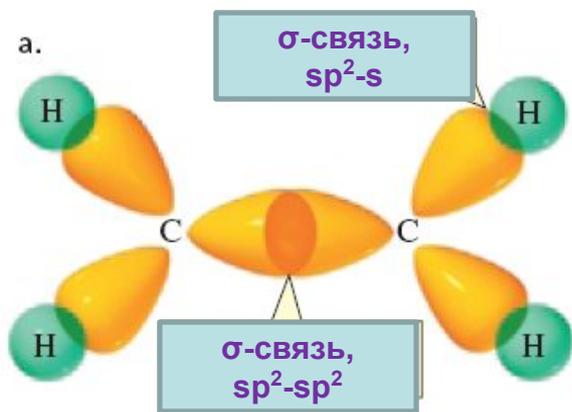
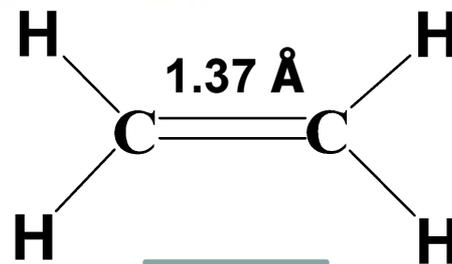
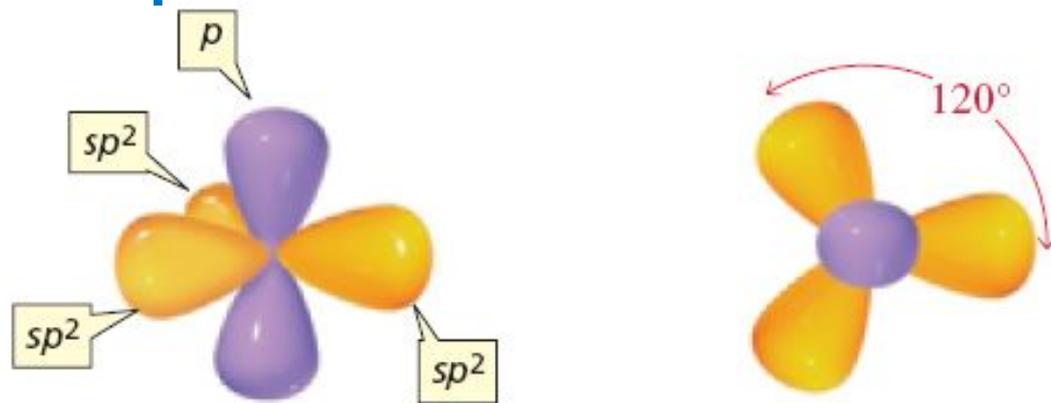
sp^3 -Гибридизация АО атома углерода



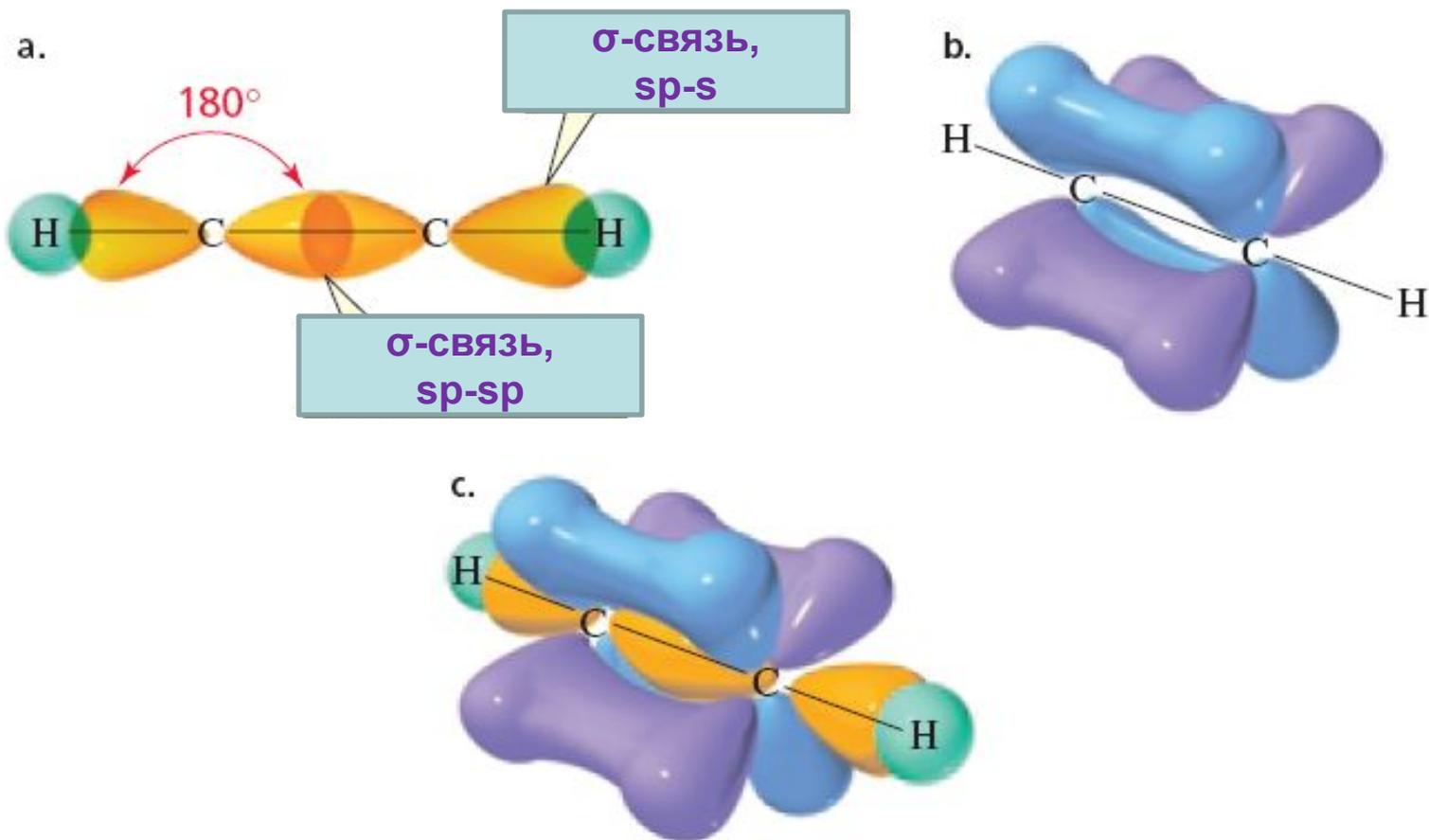
Взаимодействие sp^3 гибридизованных АО с образованием σ -связи (H_3C-CH_3 – этан)



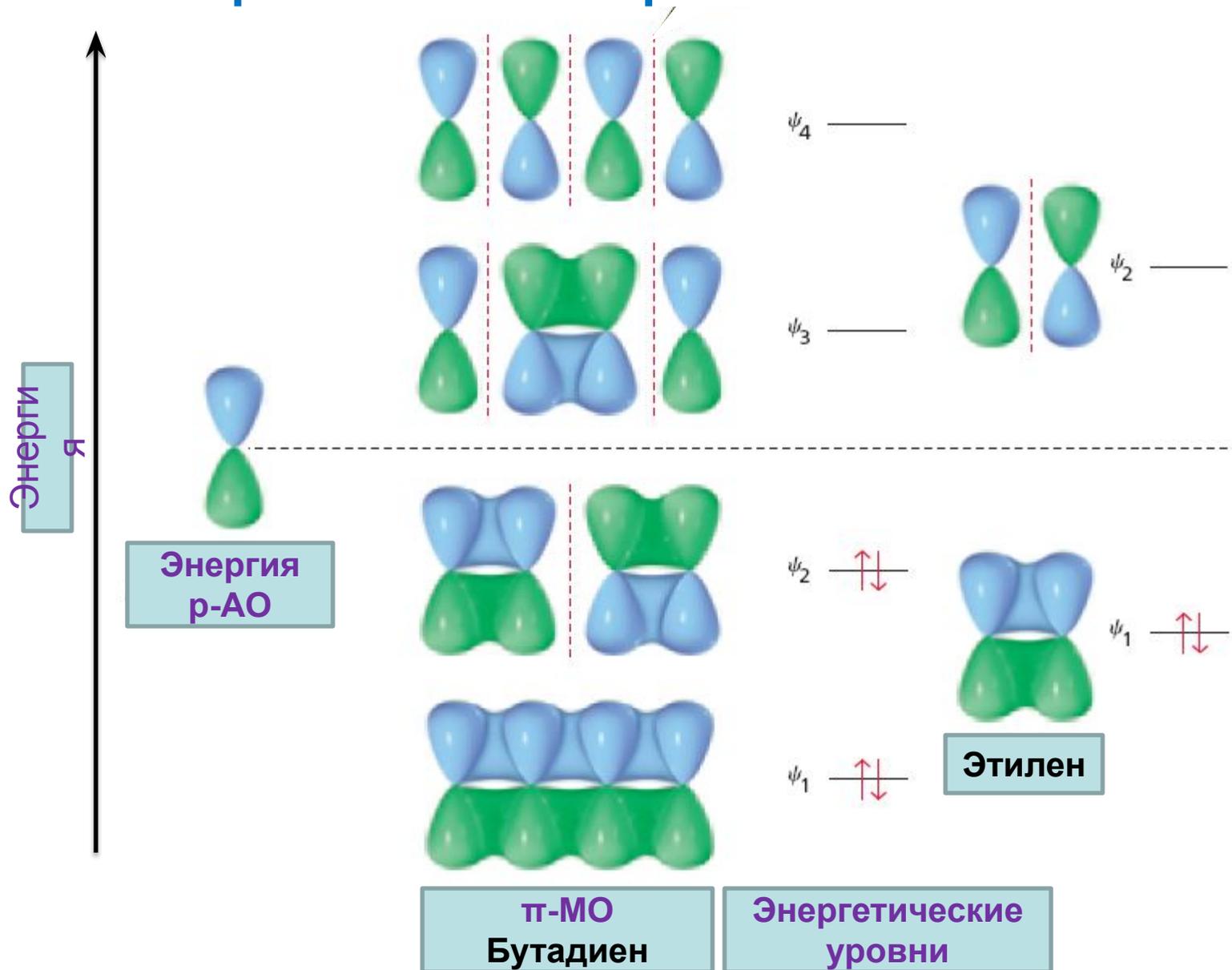
Взаимодействие sp^2 гибризованных АО с образованием σ - и π -связей



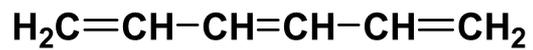
Взаимодействие sp^1 гибризованных АО с образованием σ - и π -связей



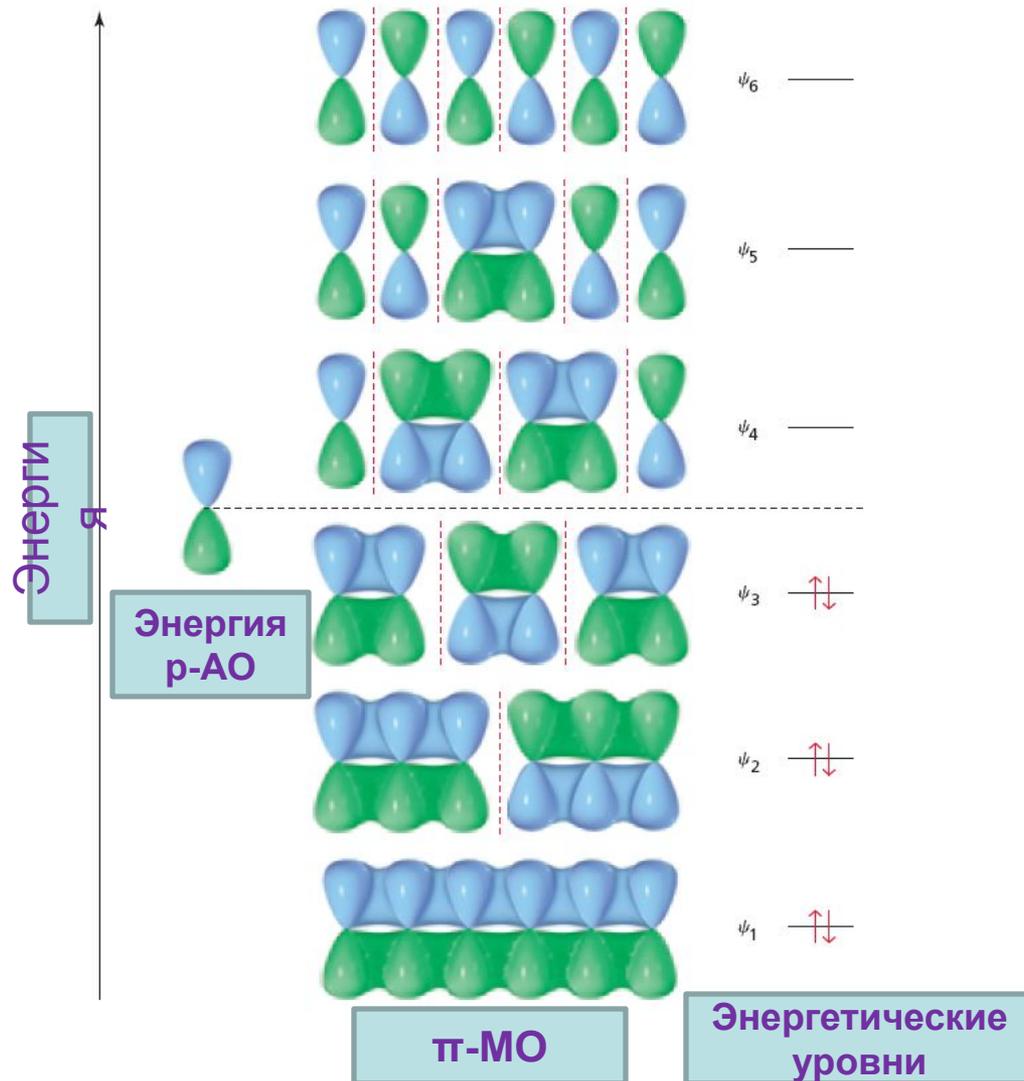
Взаимодействие $2p_z$ орбиталей с образованием сопряженных π -связей



Взаимодействие $2p_z$ орбиталей с образованием сопряженных π -связей



1,3,5-гексатриен

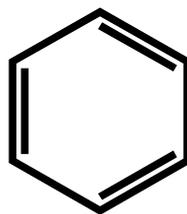


СОПРЯЖЕНИЕ

Формальным признаком сопряжения является чередование одинарных и двойных связей.



гексатриен-1,3,5



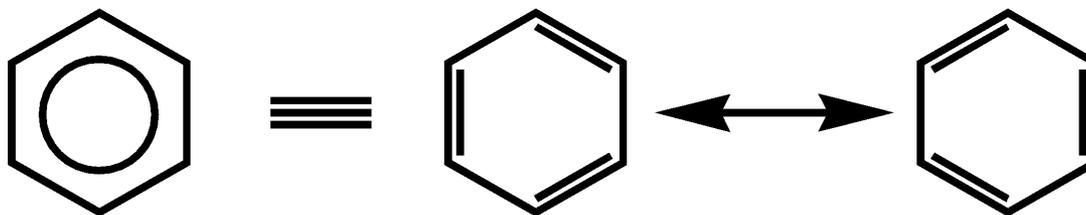
бензол

СОПРЯЖЕНИЕ

Формальным признаком сопряжения является чередование одинарных и двойных связей.



гексатриен-1,3,5



бензол



пентадиен-1,3

Нарушение сопряжения



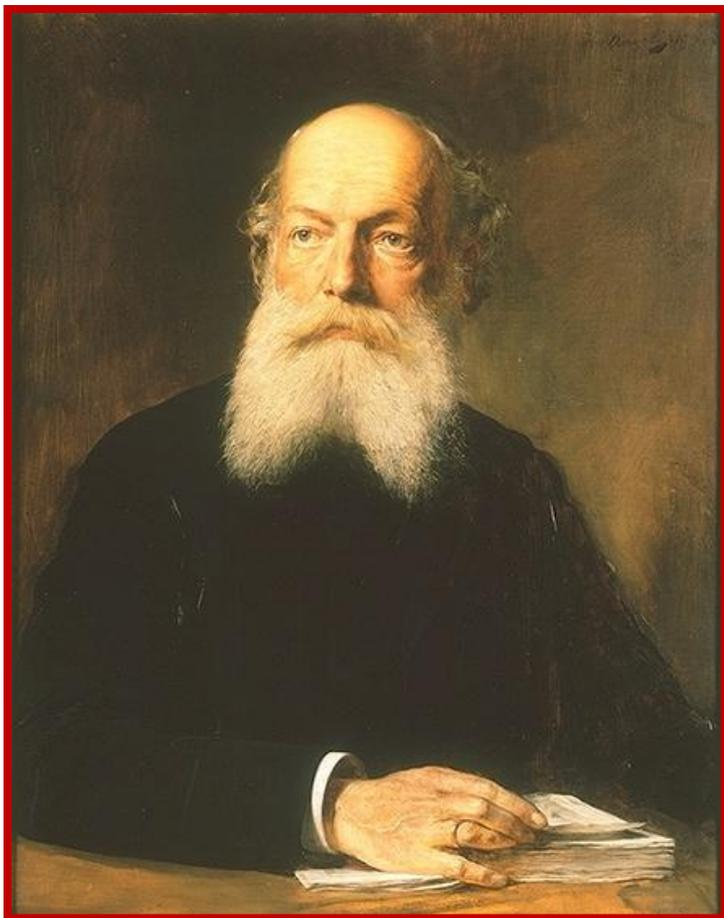
пентадиен-1,4

Свойства π -орбиталей

1. Боковое перекрывание p_z -АО;
2. Эффективность перекрывания π -связи меньше, чем в случае σ -связи; \Rightarrow π -связь менее прочна, чем σ -связь.
Энергия связи: этилен 598 кДж/моль,
 этан 347 кДж/моль

 251 кДж/моль.
3. Сильная зависимость перекрывания от планарности молекулы;
4. Возможность формирования протяженных сопряженных систем;
5. π -Электроны более подвижны, чем σ -электроны;
6. π -Электронная плотность локализована над и под плоскостью молекулы; \Rightarrow Склонность к взаимодействию с электронодефицитными реагентами.

АРОМАТИЧНОСТЬ



Термин введен Ф. А. Кекуле (1865) для описания свойств соединений, структурных близких к бензолу - родоначальника класса ароматических соединений.



Фридрих Август Кекуле фон Штрадониц ([нем.](#) *Friedrich August Kekulé von Stradonitz*, 7 сентября [1829](#), [Дармштадт](#) — 13 июля [1896](#), [Бонн](#)) — немецкий химик-органик, создатель теории валентности.

Kekule's students received three of the first five Nobel Prizes in chemistry: Van't Hoff in 1901, Fischer in 1902 and Baeyer in 1905.

АРОМАТИЧНОСТЬ

Одним из фундаментальных понятий органической химии является ароматичность. Термин *ароматичность* или *ароматический характер* ассоциируют со свойствами соединений, которые в основном состоянии имеют циклическую π-электронную систему, включающую $(4n + 2)$ электронов, и которые

- более устойчивы, чем их ациклические аналоги;
- характеризуются связями, длины которых лежат между длинами типично одинарной и типично двойной связей;
- обнаруживают π-электронный кольцевой ток, который индуцируется под воздействием внешнего магнитного поля, что приводит к возрастанию величин магнитной восприимчивости и специфическим химическим сдвигам в спектрах ^1H ЯМР;
- проявляют особую реакционную способность, заключающуюся в склонности ароматических соединений вступать в реакции замещения, а не присоединения.

Ароматичность – это свойство, которое нельзя непосредственно измерить. В связи с этим были разработаны различные **критерии (индексы)** для оценки ароматического характера. Наибольшее распространение получили энергетические, геометрические и магнитные критерии.

Энергетические критерии

Основаны на сравнении π -электронной энергии ароматической и модельной молекулы. Для расчета этих критериев достаточно использовать методы, основанные на π -электронном приближении.

Энергия делокализации (ЭД) или **энергия резонанса** рассчитывается как разность между π -электронной энергией молекулы и энергией соответствующего количества изолированных двойных связей. Эта разность характеризует выигрыш в энергии за счет делокализации π -электронов.

$$\text{ЭД} = E_{\pi} - nE_{\text{C=C}}$$

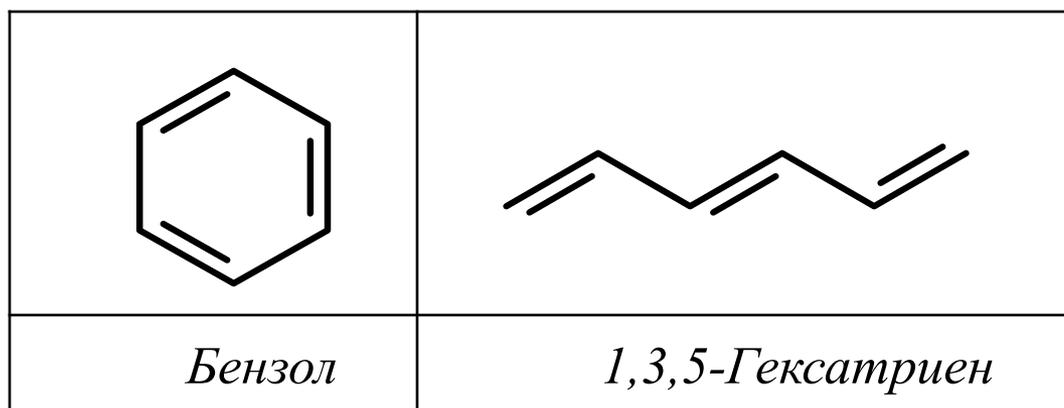
По данным простого метода Хюккеля для бензола $E_{\pi} = 6\alpha + 8\beta$. π -Электронная энергия изолированной двойной связи $E_{\text{C=C}} = 2\alpha + 2\beta$. Тогда энергия делокализации будет равна:

$$\text{ЭД} = 6\alpha + 8\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 2\beta$$

Для циклобутадиена: $E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$, а $\text{ЭД} = 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0$.

Однако этот подход оказался неприемлемым, так как при увеличении размеров π -электронной системы он предсказывает увеличение ЭД и, следовательно, ароматичности, что не соответствует экспериментальным данным.

Дьюаром был предложен другой критерий, названный **дьюаровской энергией резонанса** (ДЭР). Он основан на сравнении энергии циклической сопряженной молекулы с соответствующим соединением с открытой цепью, рассчитанным методом ППП.

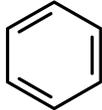
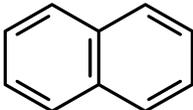
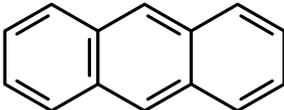
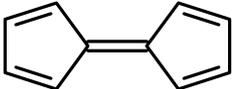


Например, в случае бензола сравнение проводится с гексатриеном, который получается при разрыве молекулы бензола по одной из формально одинарных связей.

Эти характеристики позволяют выстроить шкалу ароматичности органических соединений, включая гетероциклические соединения. Соединения, для которых ДЭР положительна, относят к **ароматическим**. **Антиароматические** и **неароматические** соединения обладают отрицательной и нулевой энергиями резонанса соответственно.

Таблица.

Энергии резонанса углеводородов. Величина резонансного параметра β выбиралась из соотношения $2\beta = 0.869$ эВ.

Соединение	Формула	Энергия резонанса, эВ	
		МОХ*	ППП
Бензол		0.869	0.869
Нафталин		1.599	1.323
Антрацен		2.308	1.600
Фульвален		1.217	0.109

Для удобства сравнения молекул с различным количеством π -электронов удобно использовать удельную дьюаровскую энергию резонанса (УдДЭР).

$$\mathbf{УдДЭР = ДЭР / N_{el}},$$

где N_{el} – число π -электронов в системе.

Геометрические критерии

Основаны на способности ароматических соединений к выравниванию связей по контуру сопряжения. К достоинствам этих критериев следует отнести то, что они позволяют проводить оценку ароматичности с использованием как экспериментальных (данные рентгеноструктурного анализа, газовая электронография), так и вычисленных с помощью квантово-химических методов длин связей. Кроме того, они позволяют анализировать не только **общую**, но и **локальную ароматичность**, т.е. ароматичность отдельных контуров сопряжения сложных молекул, например, порфиринов и их аналогов.

К настоящему времени разработано большое количество критериев ароматичности, основанных на геометрических характеристиках молекул. Например, критерий A , учитывающий отклонение длин связей от среднего значения:

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{R_i}{R_{av}} \right)^2$$



n – число связей в цикле;
 R_i – длина i -ой связи;
 R_{av} – средняя длина связи.

Однако данный индекс не учитывает отклонение средней длины связи от оптимального значения.

Это недостаток был учтен при разработке критерия, называемого **моделью гармонического осциллятора ароматичности** (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity, **НОМА**). Ключевой в этом подходе является концепция **оптимальной длины связи** (R_{opt}), которая находится для углеводородов как длина связи, соответствующая минимальной энергии (оцененной с использованием гармонического потенциала) сжатия одинарной связи до длины двойной и удлинения двойной связи до длины одинарной в 1,3-бутадиене. Критерий НОМА рассчитывается по формуле :

$$НОМА = \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2$$

где

n - число связей в цикле;

α - эмпирическая константа, выбранная таким образом, чтобы НОМА=0

для гипотетической структуры бензола Кекуле и НОМА = 1 для системы, у которой все длины связей равны величине R_{opt} ;

для углеводородов $\alpha = 257.7$.

R_i – длина i -ой связи.

Это уравнение можно разбить на составляющие:

$$HOMA = 1 - \left[\alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2 \right]$$

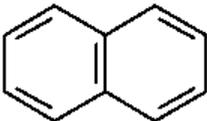
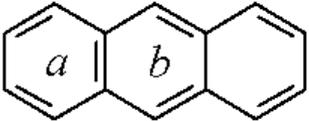
Первое слагаемое в квадратных скобках - изменения ароматичности, вызванные отклонением средней длины связи от оптимального значения, обозначаются как *EN*.

Второе слагаемое - изменения ароматичности, вызванные отклонением длин связей от средней длины связи, обозначаются как *GEO*.

$$HOMA = 1 - EN - GEO$$

Таблица.

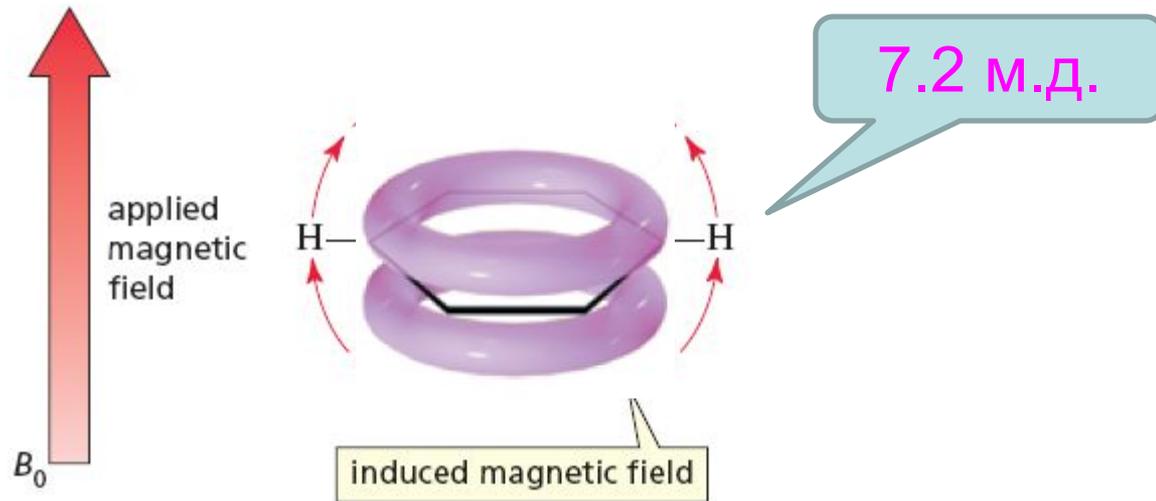
Значения НОМА органических соединений, рассчитанные на основе экспериментальных данных

Наименование	Структура	EN	GEO	НОМА
Бензол		0.021	0.000	0.979
Нафталин		0.077	0.121	0.802
Антрацен		<i>a</i> 0.140 <i>b</i> 0.174	0.222 0.063	0.638 0.763
Циклобутadiен		1.211	3.845	-4.056

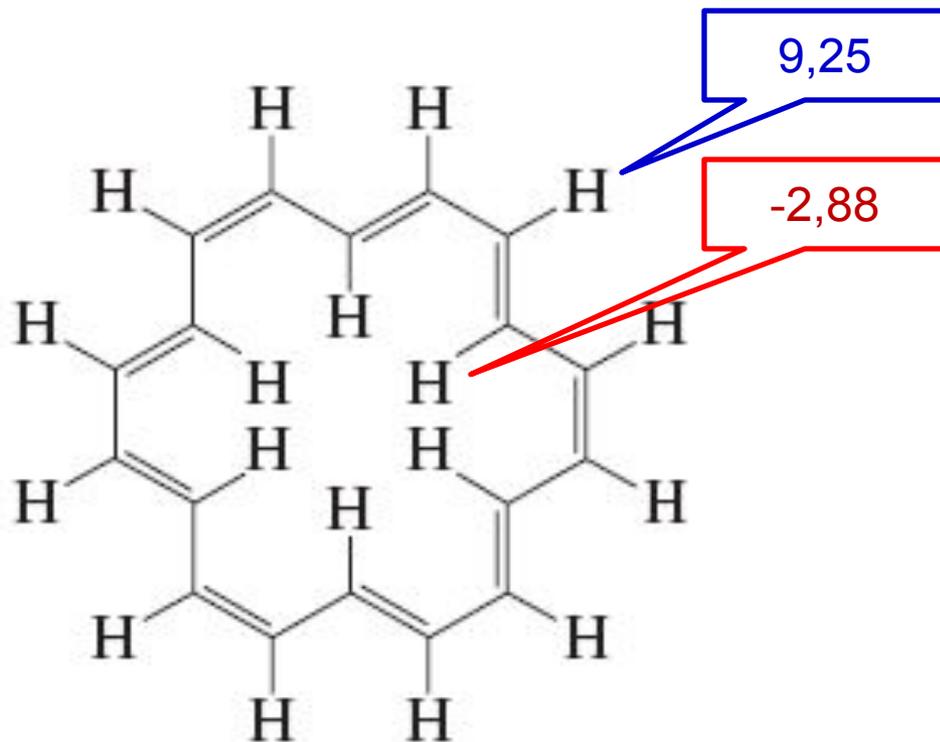
В ряду бензол, нафталин, антрацен ароматичность убывает, что согласуется с экспериментальными данными. В случае циклобутадиена критерий НОМА имеет отрицательное значение, свидетельствующее об антиароматическом характере этого карбоциклического соединения.

Магнитные критерии

В ароматической системе под действием внешнего магнитного поля индуцируется сильный кольцевой ток, который наводит собственное магнитное поле. Это приводит к сильному экранированию протонов, расположенных внутри цикла, и дезэкранированию периферийных протонов.



[18] Аннулен имеет 2 сигнала в спектре ^1H ЯМР: 9,25 и -2,88 м.д.



В 1996 Шлейером с соавторами был предложен критерий ароматичности: **ядерно-независимый химический сдвиг** - Nucleus Independent Chemical Shift (NICS). Он рассчитывается как абсолютный химический сдвиг в центре цикла или в другой интересующей точке системы и приводится в миллионных долях шкалы ЯМР (м.д.).

Для ароматических молекул NICS имеет отрицательное значение. Этот критерий позволяет проводить количественную оценку ароматичности – чем меньшим (большим по абсолютной величине) является этот критерий, тем более ароматичным является соединение.

Антиароматические структуры характеризуются положительными значениями NICS.

ЯНХС, м.д. / NICS ppm



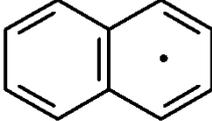
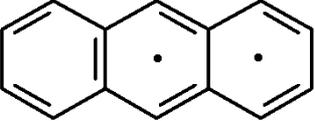
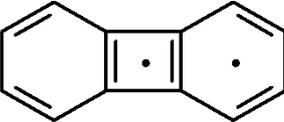
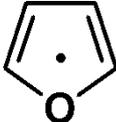
Бензол

Циклобутадиен

Достоинством этого критерия является то, что он дает абсолютные значения и применим для оценки ароматичности различных классов соединений.

Таблица.

Вычисленные значения критерия ароматичности NICS (м.д.)

				
-11.5	-11.4	-14.3 -9.6		
				
28.8	18.2 -6.5	-17.3	-13.9	-4.2

Т.о., критерии HOMA и NICS хорошо передают ароматичность органических соединений.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

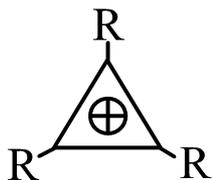
Ароматические соединения должны (правила ароматичности):

- иметь циклическое строение;
- включать систему сопряжения;
- иметь плоскостное строение;
- число π -электронов должно отвечать правилу Хюккеля

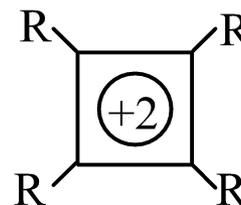
($4n+2$) и т.д.

$n=0 \Rightarrow 2\pi$ -электрона

катион циклопропенилия



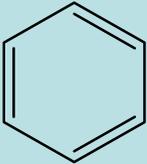
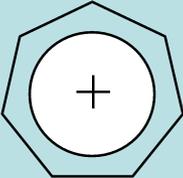
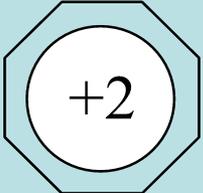
дикатион циклобутадиенилия



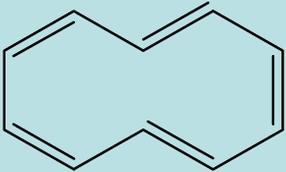
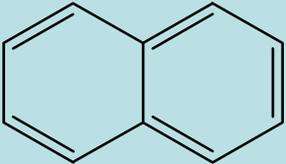
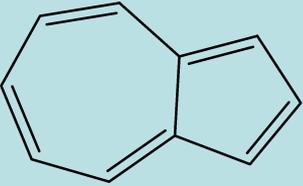
R – tBu (*трет*-бутил)

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

$n=1 \Rightarrow$ 6 π -электронов

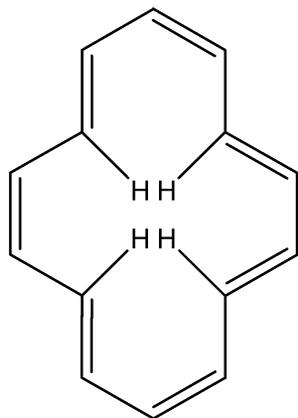
			
Бензол	Циклопентадиенил - анион	Катион циклогептатриенилия	Дикатион циклооктатетранилия

$n=2 \Rightarrow$ 10 π -электронов

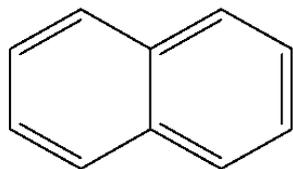
		
[10] Аннулен	Нафталин	Азулен

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

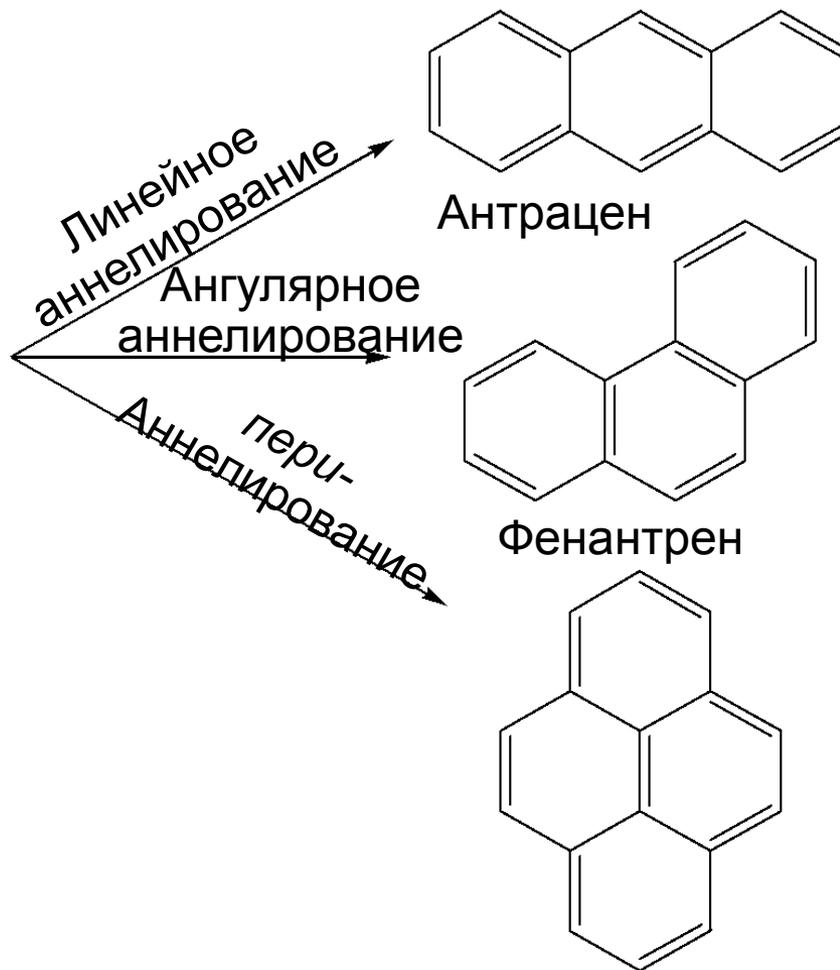
$n=3 \Rightarrow 14\pi$ -электронов



[14] Аннулен

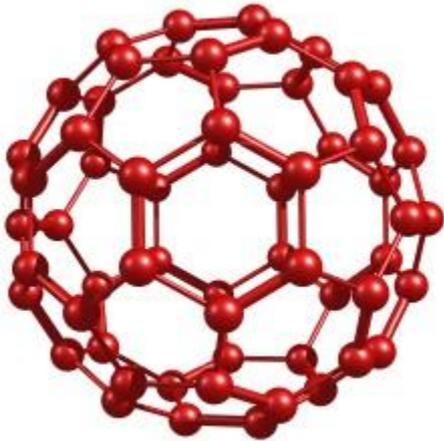


Нафталин

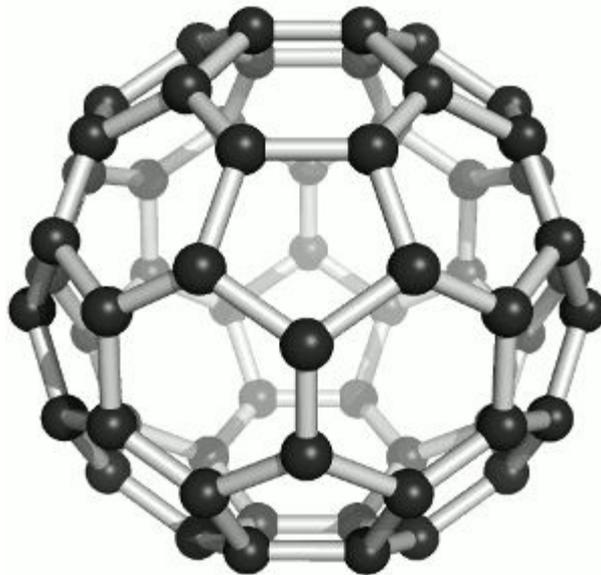


Аннелирование - циклоприсоединение

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

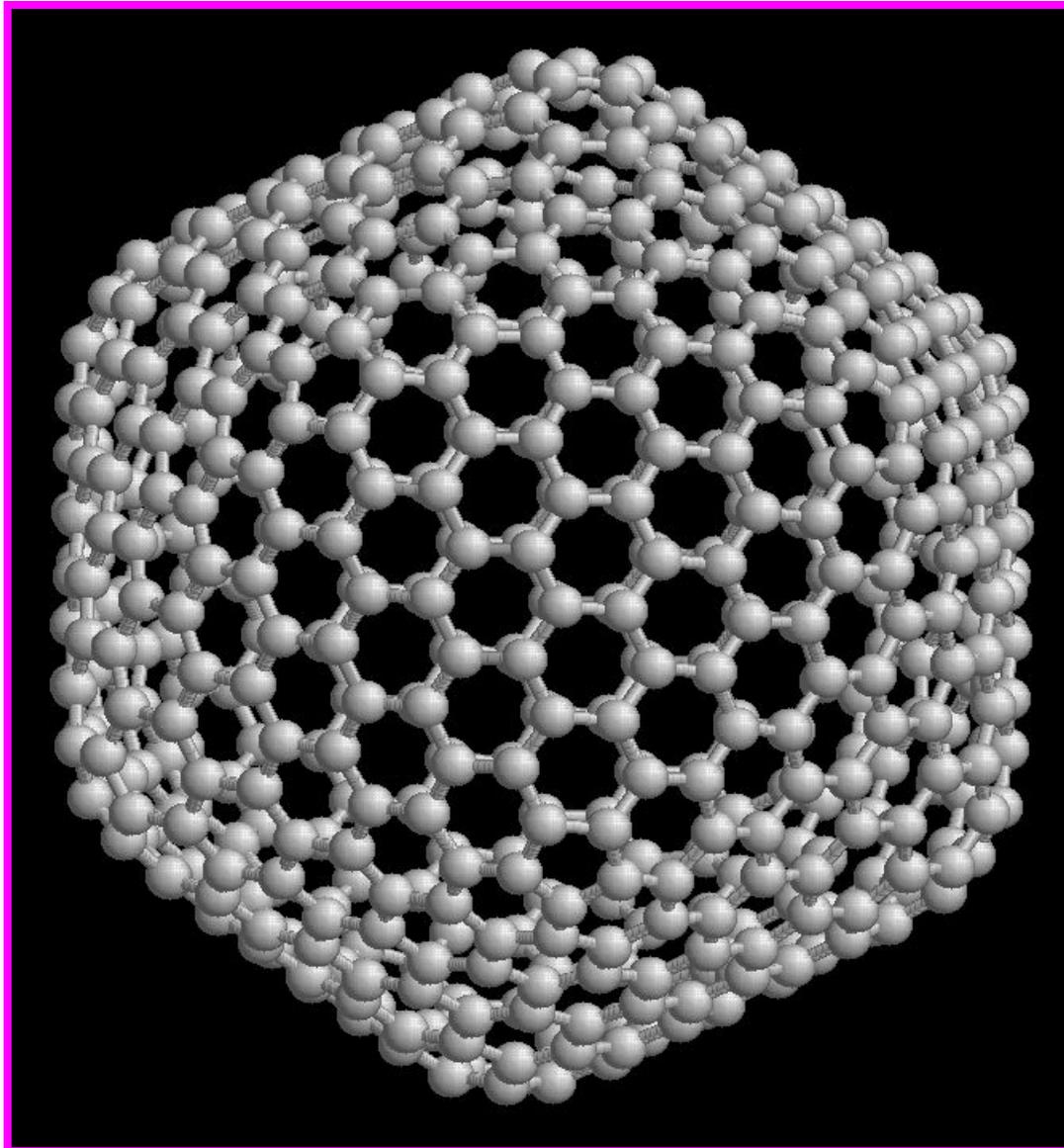


C₆₀-фуллерен



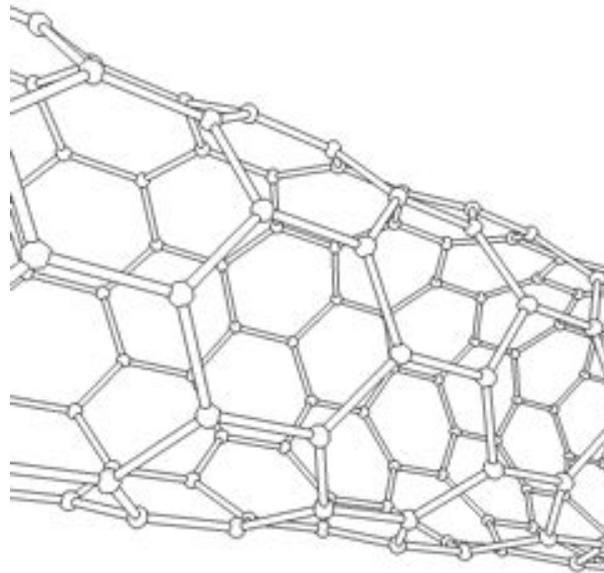
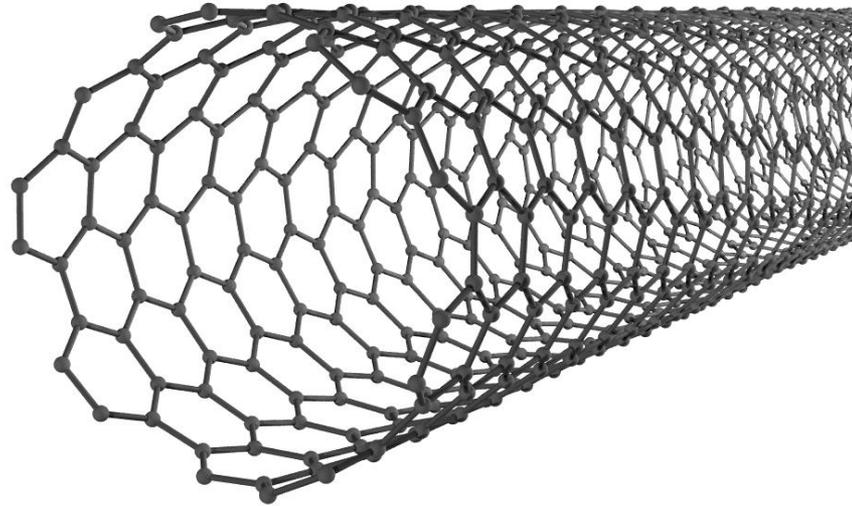
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фуллерен C_{540}

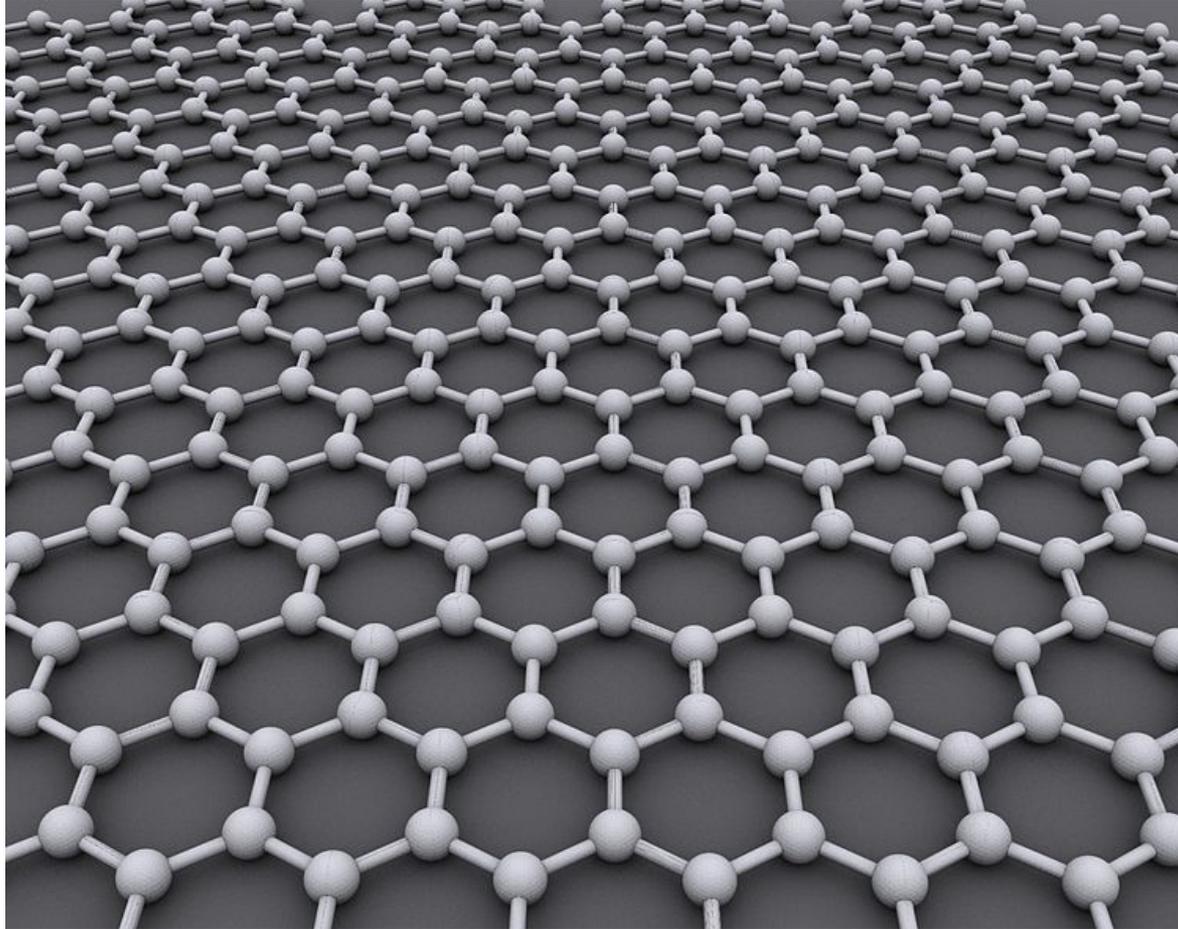


АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Углеродные нанотрубки



АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГРАФЕН



Является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решётку.

Science 22 October 2004:
Vol. 306 no. 5696 pp. 666-669
DOI: 10.1126/science.1102896

Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films

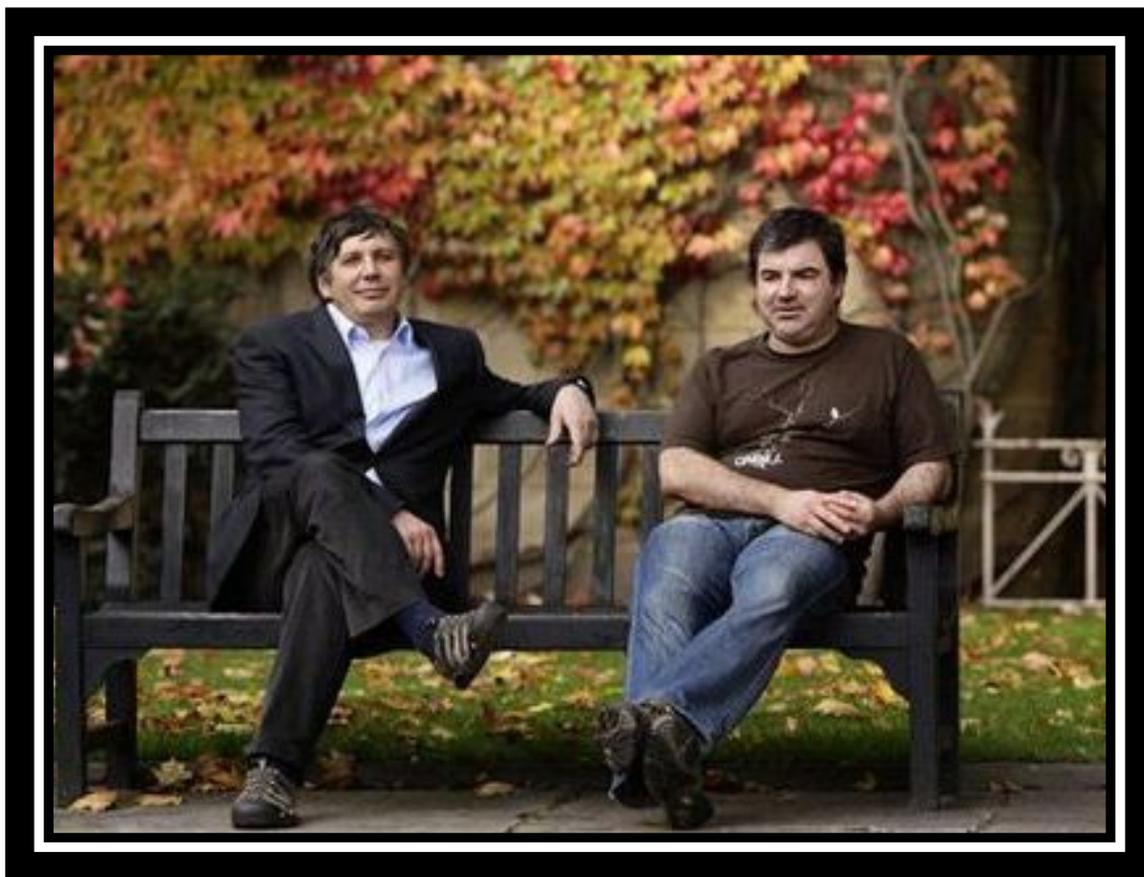
[K. S. Novoselov¹](#), [A. K. Geim^{1,*}](#), [S. V. Morozov²](#), [D. Jiang¹](#), [Y. Zhang¹](#),
[S. V. Dubonos²](#), [I. V. Grigorieva¹](#), [A. A. Firsov²](#)

¹ Department of Physics, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK.

² Institute for Microelectronics Technology, 142432 Chernogolovka, Russia.

ABSTRACT

We describe monocrystalline graphitic films, which are a few atoms thick but are nonetheless stable under ambient conditions, metallic, and of remarkably high quality. The films are found to be a two-dimensional semimetal with a tiny overlap between valence and conductance bands, and they exhibit a strong ambipolar electric field effect such that electrons and holes in concentrations up to 10^{13} per square centimeter and with room-temperature mobilities of $\sim 10,000$ square centimeters per volt-second can be induced by applying gate voltage.



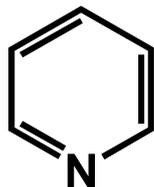
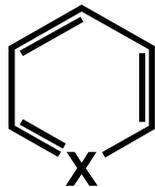
5 октября были удостоены **Нобелевской премии** в области физики за 2010 год за создание самого тонкого в мире **углеродного материала** – **ГРАФЕНА**, работающие ныне в Великобритании воспитанники российской научной школы Андрей Гейм и Константин Новосёлов.

Андрей Гейм родился в 1958 году, а Константин Новосёлов - в 1974-м.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические системы

Замена =CH- группы в молекуле бензола на гетероатом X, способный давать один электрон p_z -конфигурации, или -CH=CH- на гетероатом Y: , обладающий неподделенной парой электронов, приводит к ароматическим системам. При этом соблюдается правило Хюккеля ($4n+2$) .



Пиридин

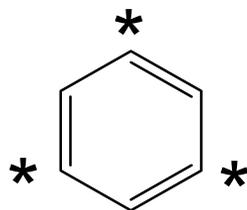


Пиррол

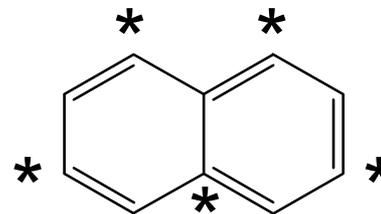
В ряду $N > P > As > Sb$ устойчивость уменьшается вследствие увеличения размеров атома.

Альтернантные и неальтернантные системы

Пометим (*) через один все атомы, входящие в цикл. Если соблюдается чередование (альтернирование) помеченных и непомеченных атомов, такая система называется альтернантной.

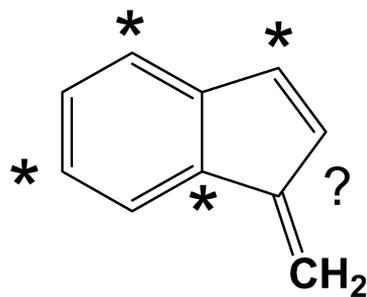


Бензол

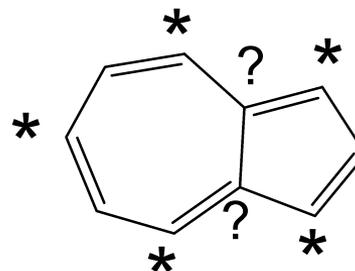


Нафталин

Если такое чередование не соблюдается, то такая система называется неальтернантной.



Бензофульвален



Азулен