

Методы органической химии

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 7

Качественное построение МО нециклических сопряженных систем

1. Число **МО** должно быть равно числу **АО**,
взятых для их построения.
2. При **четном** числе **АО** **все они** вносят вклад
в каждую **МО**.
3. При **нечетном** числе **АО** **все они** включаются
только в самую нижнюю и в самую верхнюю
по энергии **МО**.
В остальных **МО** число **АО** меньше исходного
их числа.

Качественное построение МО нециклических сопряженных систем

4. **МО** должны быть *либо симметричными, либо антисимметричными* относительно выбранного элемента симметрии молекулы.

Симметрия орбиталей чередуется:
самая нижняя по энергии МО
всегда симметричная,
следующая по энергии – антисимметричная
и так далее.

Качественное построение МО нециклических сопряженных систем

5. Самая нижняя по энергии **МО** **не имеет узлов**.

Следующая за ней по энергии **МО**

имеет **1 узел** и так далее

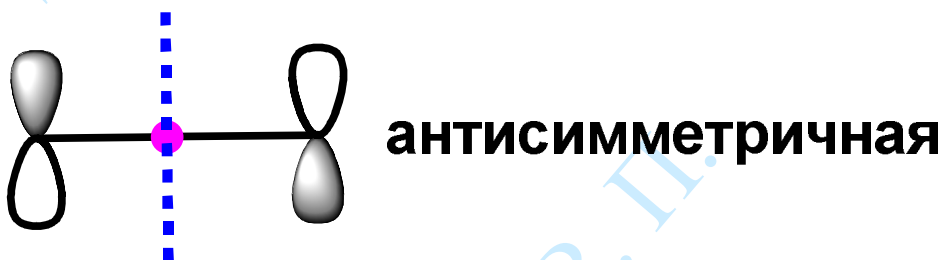
до **$n-1$** узла, где **n** – число всех **МО**.

6. При **нечетном** числе исходных АО четное и нечетное их число в полученных МО

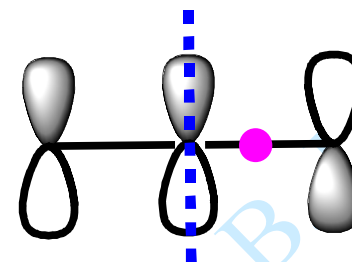
чередуются по мере возрастания энергии МО.

Молекулярные орбитали (МО) аллильной системы

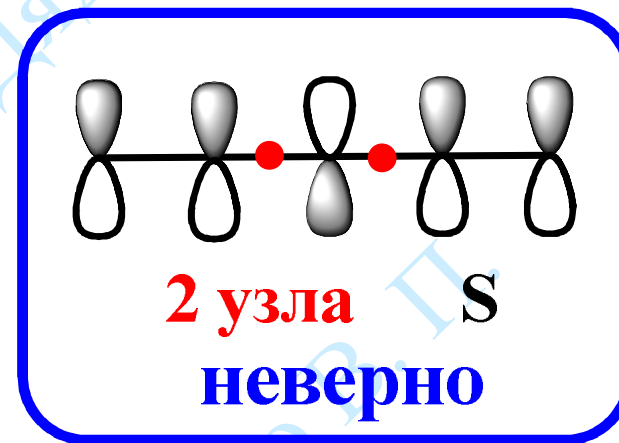
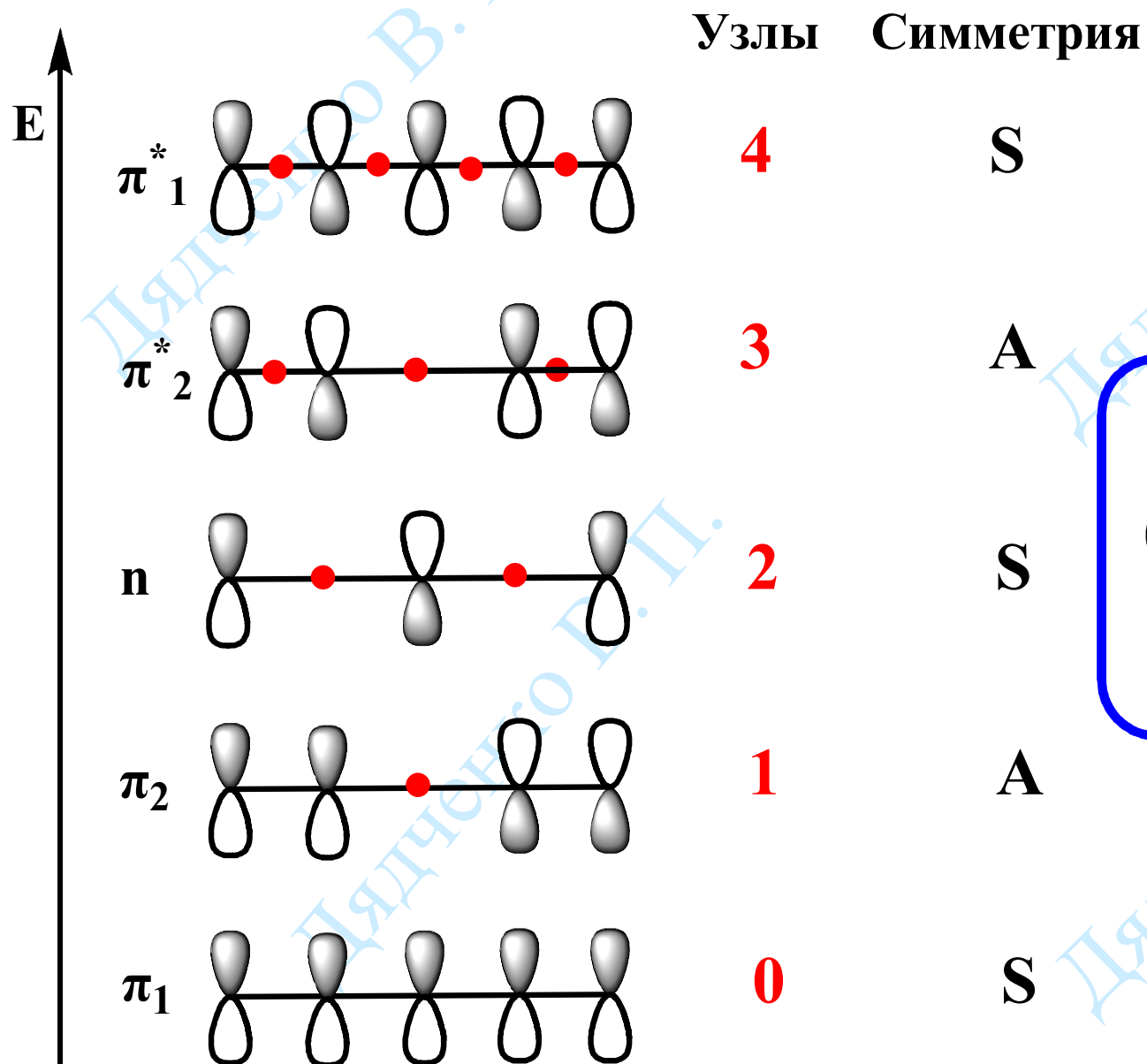
Правильные МО



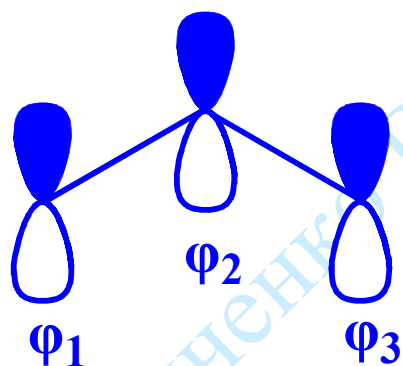
Неправильная МО



МО пентадиенильного радикала



МО аллильной системы



Базисный
набор АО

ЛКАО

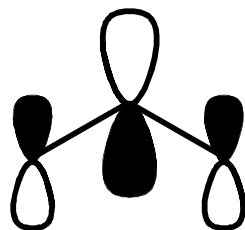


$$\Psi_i = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$



E

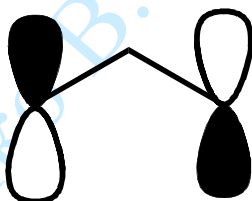
π^*



S

$$\Psi_3 = 0,5\varphi_1 - 0,707\varphi_2 + 0,5\varphi_3$$

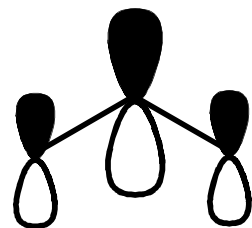
n



A

$$\Psi_2 = 0,707\varphi_1 - 0,707\varphi_3$$

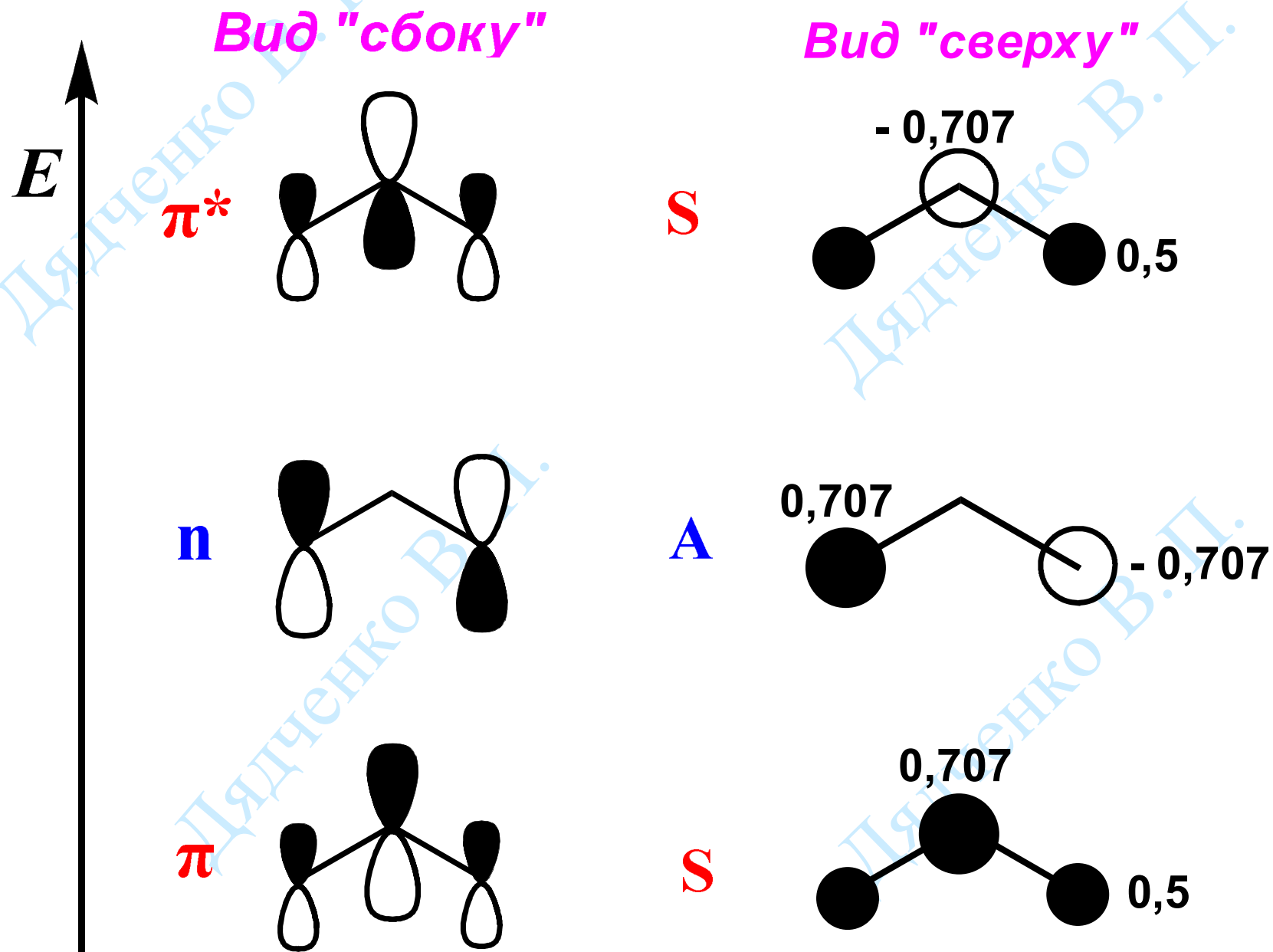
π



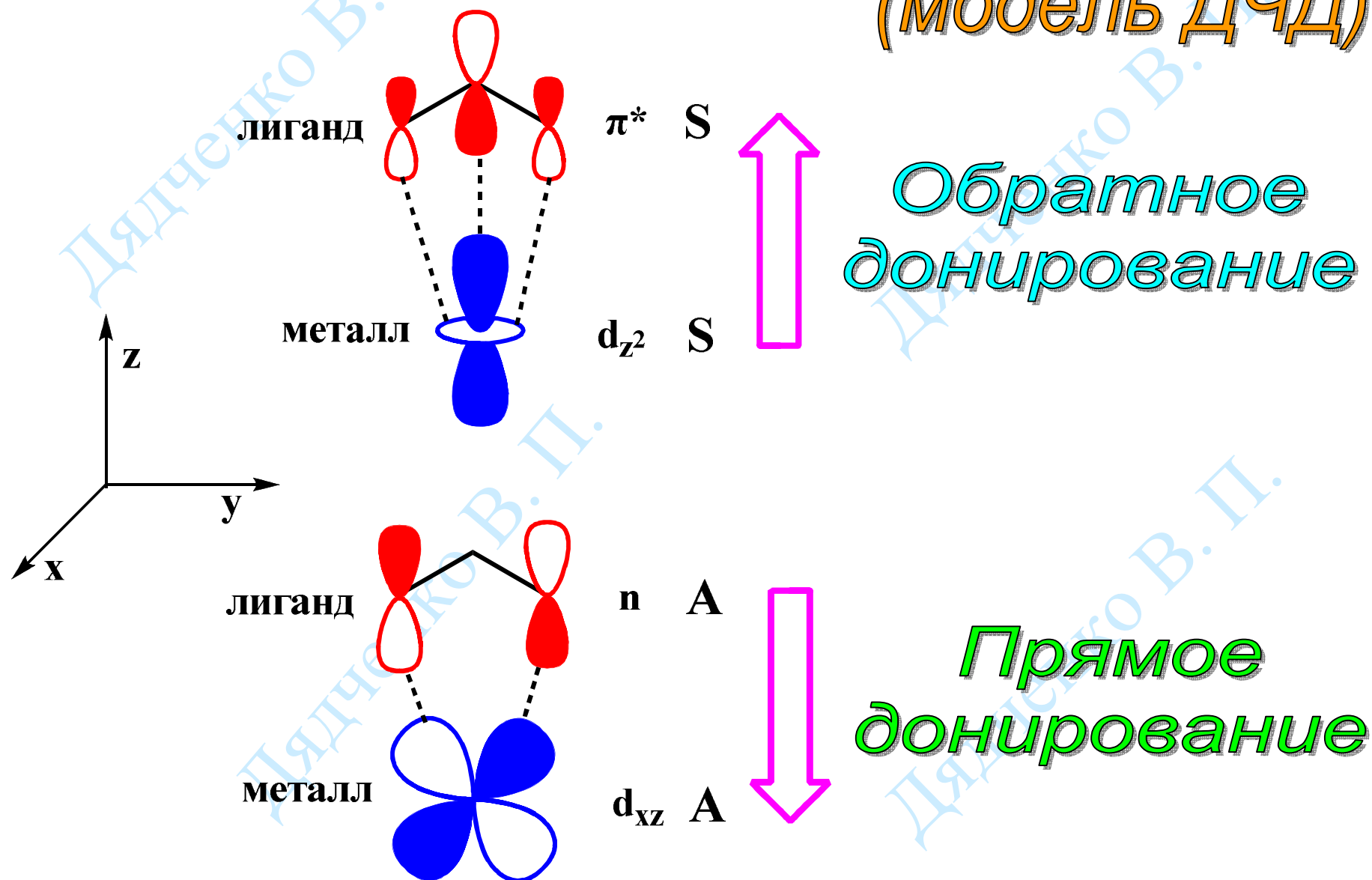
S

$$\Psi_1 = 0,5\varphi_1 + 0,707\varphi_2 + 0,5\varphi_3$$

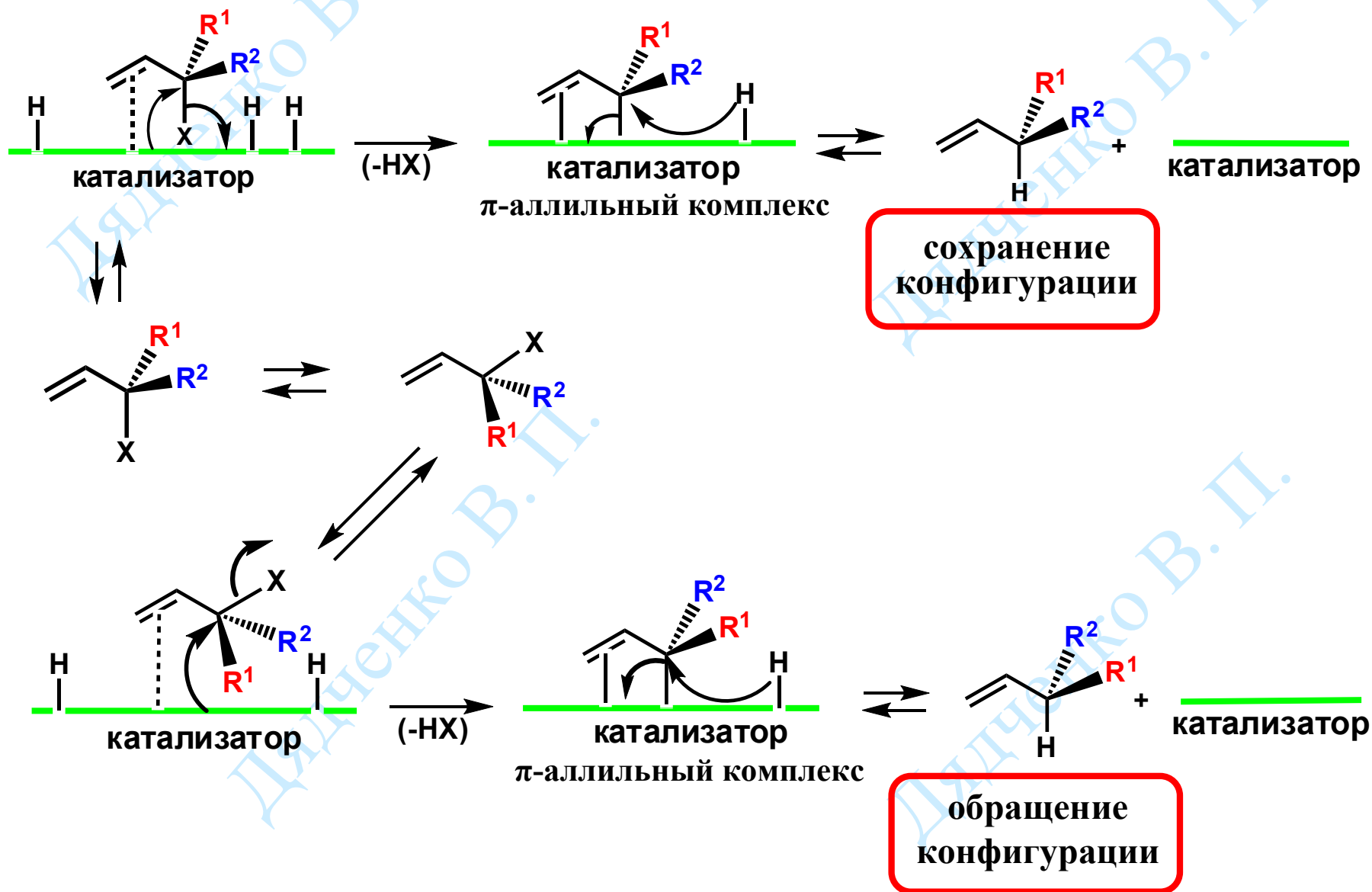
Молекулярные орбитали аллильной системы



Модель Дьюара-Чатта-Дункансона (модель ДЧД)



Стереохимия гидрогенолиза



**Восстановление
с помощью
гидридов бора и алюминия**

Энтальпии образования некоторых оксидов

Оксид	$\Delta H^\circ_{\text{образования}}$ ккал/моль	$\Delta H^\circ_{\text{образования}}$ в пересчете на 1 атом элемента в молекуле, ккал/моль
H ₂ O	57,8 (пар) 68,3 (жидкость)	28,9 34,2
CO ₂	94	94
B ₂ O ₃	299,9	150
P ₄ O ₁₀	719,4	180
α -Al ₂ O ₃	400,5	200
SiO ₂ (α -кварц)	217,7	217,7
TiO ₂ (рутил)	225,6	225,6
ZrO ₂	239	239

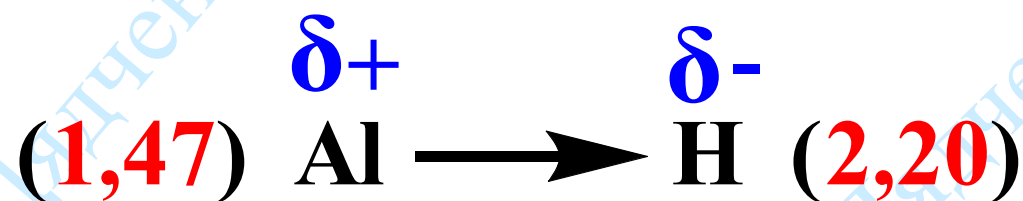
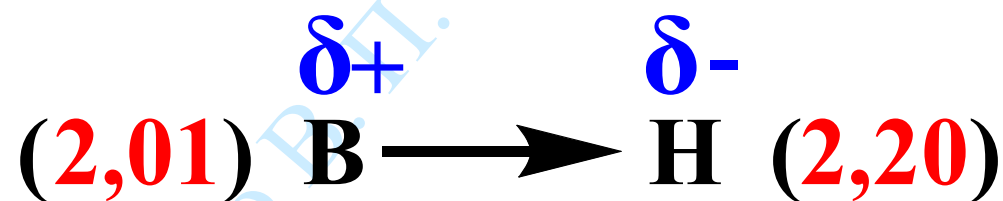
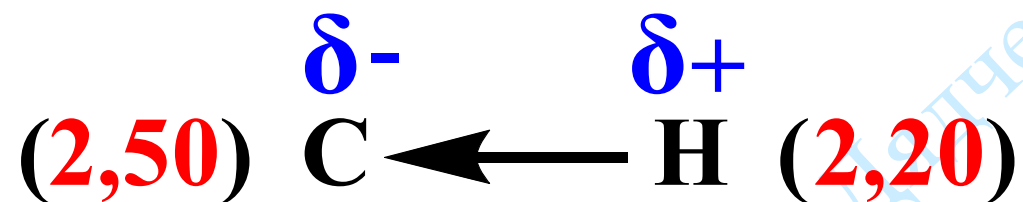
B, Al, Si, P, Ti, Zr

**обладают
выраженным сродством к кислороду -**

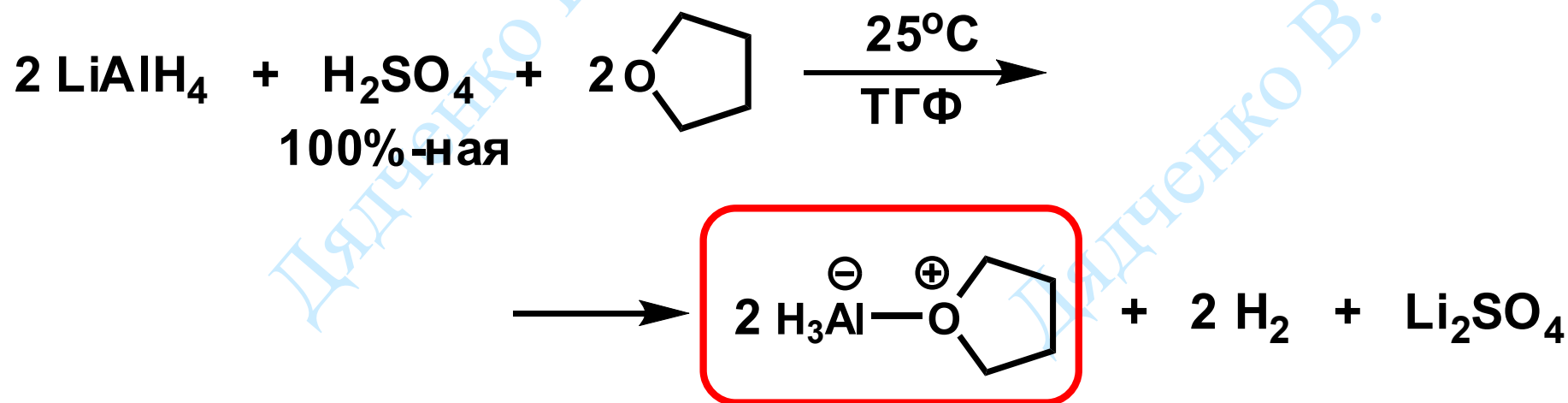
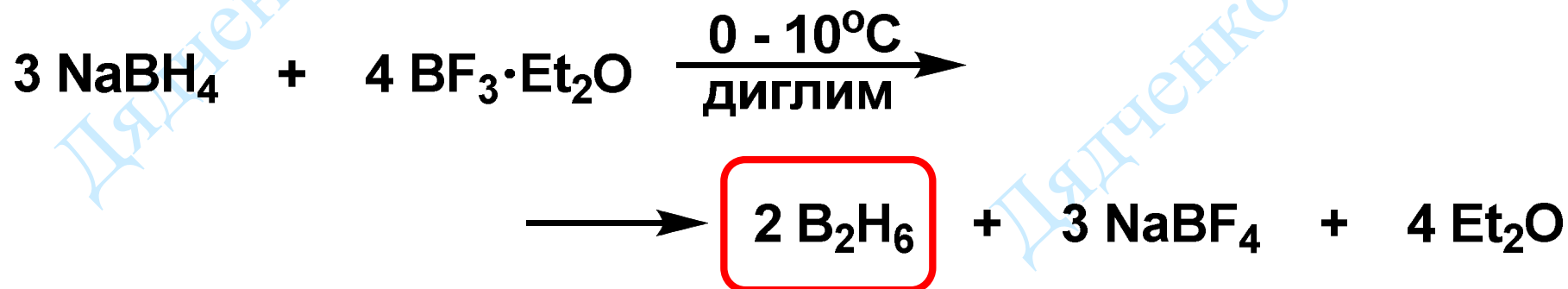
оксигенофильностью

**Это свойство данных элементов
во многом обуславливает
широкое применение их соединений
как реагентов
в органическом синтезе.**

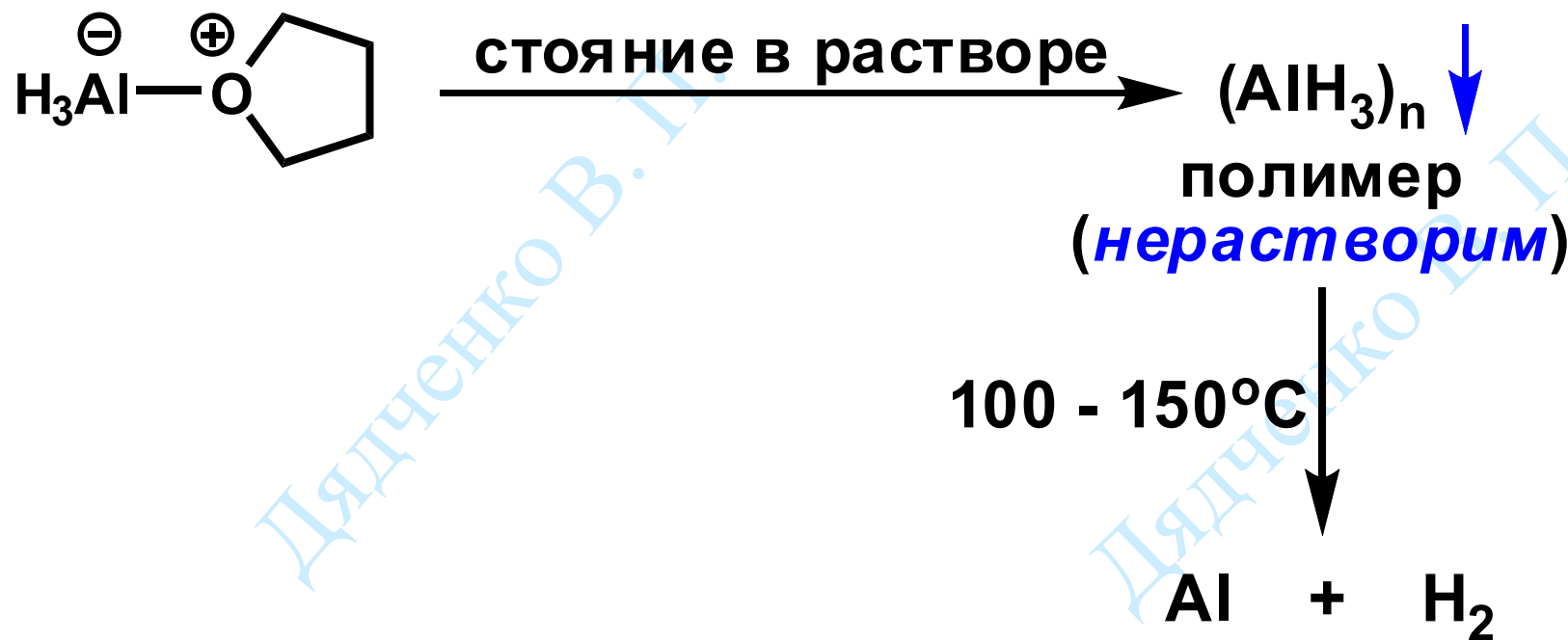
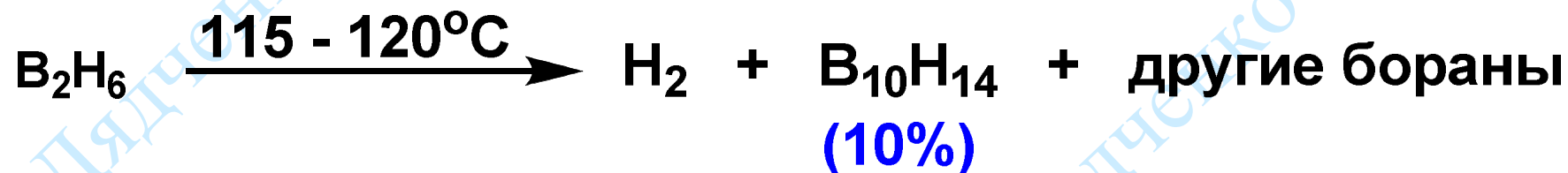
Электроотрицательность атомов
(в скобках)
и полярность связей



Получение диборана и гидрида алюминия



Разложение диборана и гидрида алюминия



**B_2H_6 широко применяется
в органическом синтезе**

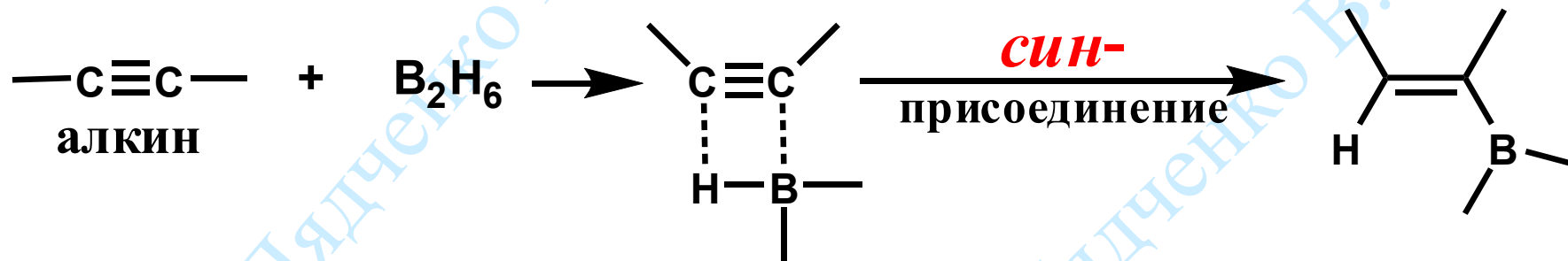
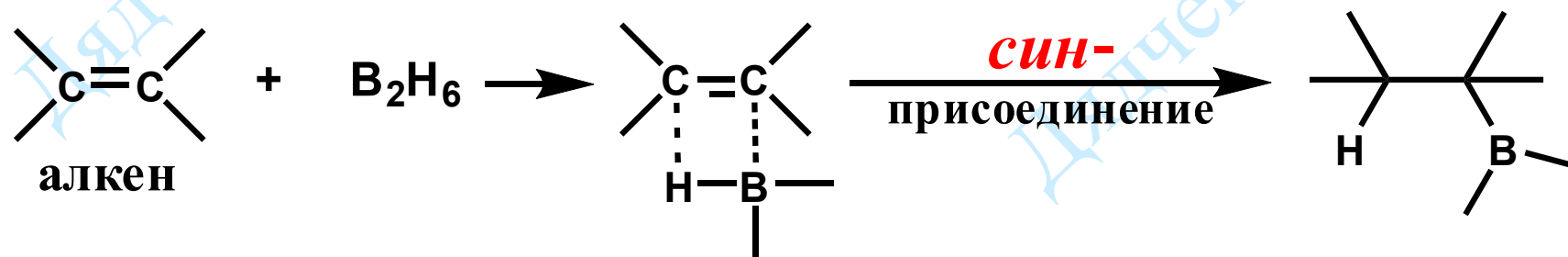
**AlH_3 в синтетической практике
не используется**

Нобелевская премия за 1979 г.



**Herbert Brown
(1912 – 2004)**

Реакция гидроборирования (H. C. Brown)



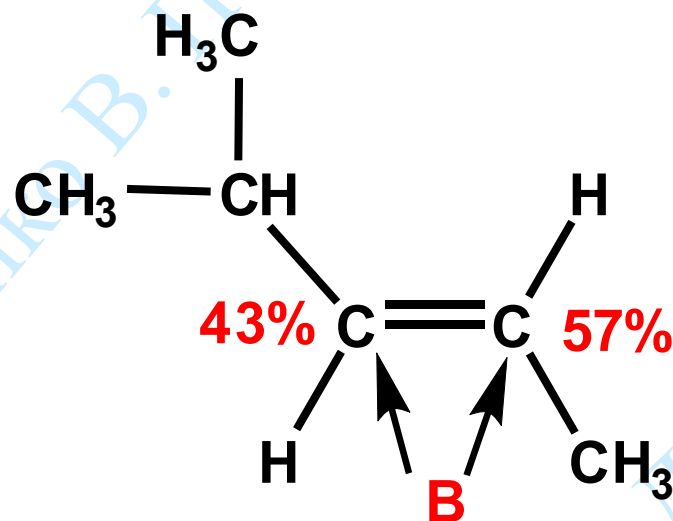
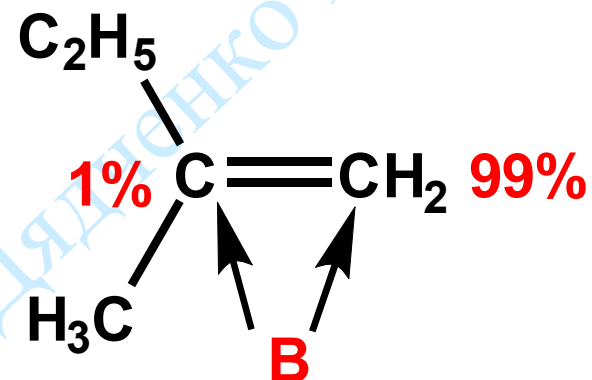
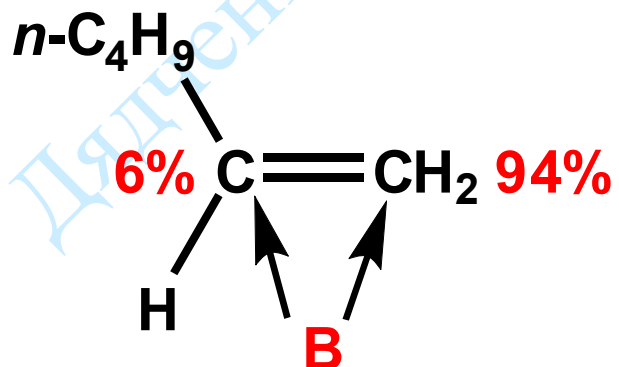
Энтальпии образования гидридов

Гидрид	ΔH° образования ккал/моль	Т. пл., °С
LiH	-21,7	680
NaH	-13,5	~800
AlH₃	-2,3	100-150 <i>(температура разложения)</i>
B₂H₆	+8,7	-165,5
B₁₀H₁₄	+26 (газ) -16 (кристалл)	99,7

Региоселективность гидроборирования

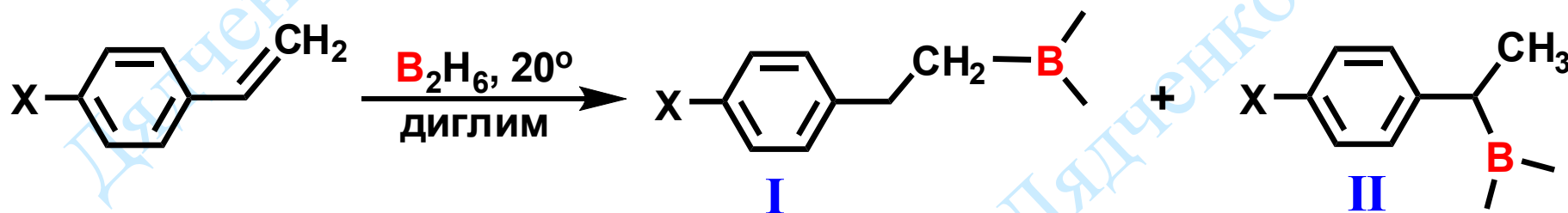


Региоселективность гидроборирования



Влияние электронных факторов на процесс гидроборирования

H. C. Brown, R. L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 5851



X	Выход, %	
	I	II
-OCH ₃	93	7
-H	81	19
-Cl	73	27
-CF ₃	66	34

Гидроборирование пространственно затрудненных алкенов

Если алкен,
к которому присоединяется диборан,
сильно пространственно затруднен,
то реакцию можно остановить
на стадии образования диалкилборана
и даже моноалкилборана.