

Кафедра химии



**Тема лекции:
Предельные и непредельные
углеводороды**

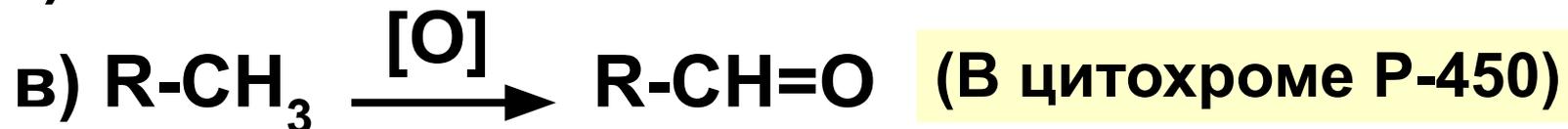
Алканы

Химические свойства

I. Горение ($\Delta H \ll 0$)

II. Окисление (S_R)

(перекисное окисление
липидов – разрушение
мембран)



г) в промышленности (в жестких условиях) – смесь карбоновых кислот.

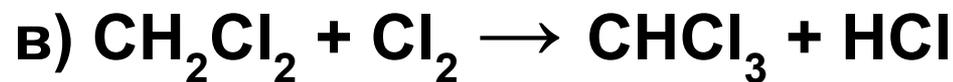
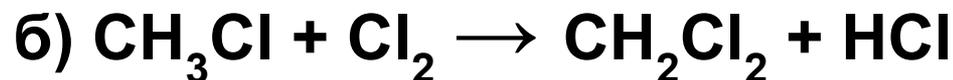
III. Дегидрирование (жесткие условия: t^0 , р, кат.).

Из алканов C_2-C_4 получают алкены и диены, из алканов $>C_5$ – циклопентаны и циклогексаны.

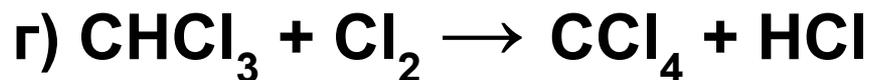
IV. Крекинг

V. Реакции гомолитического замещения (S_R)

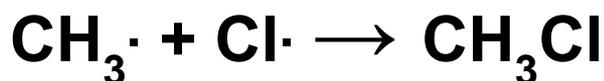
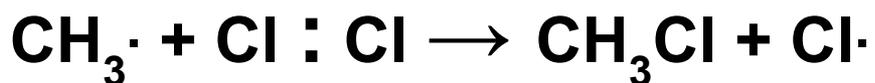
1. Галогенирование



хлороформ

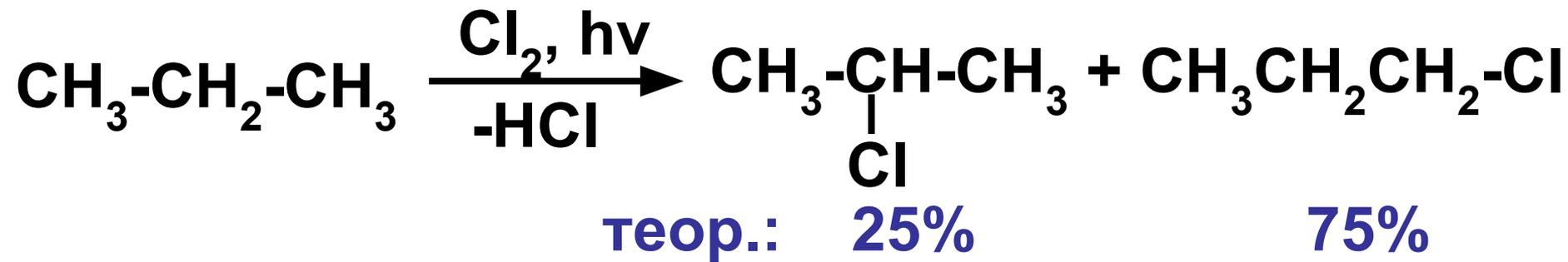


Механизм:

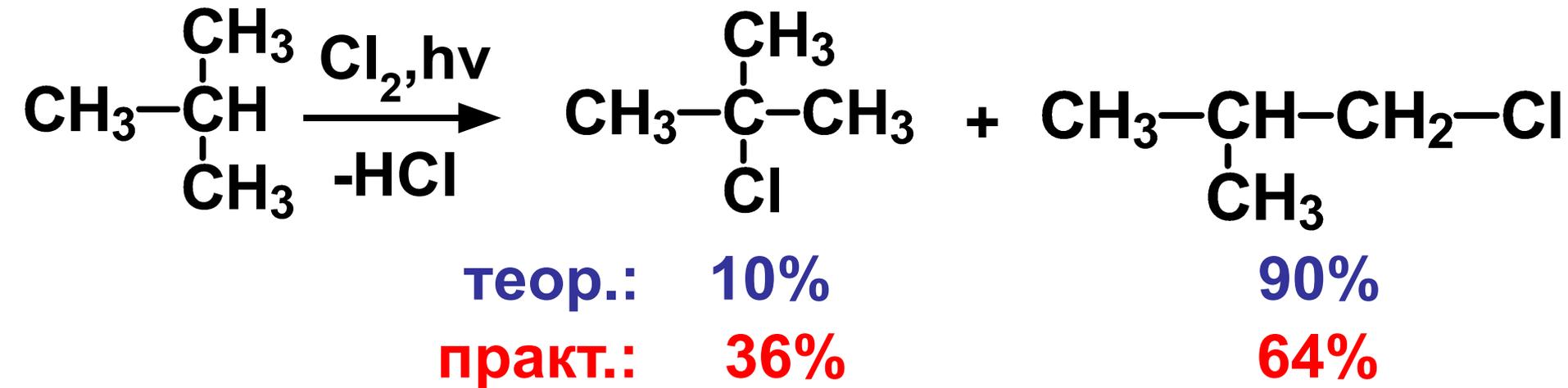


обрыв цепи

развитие цепи



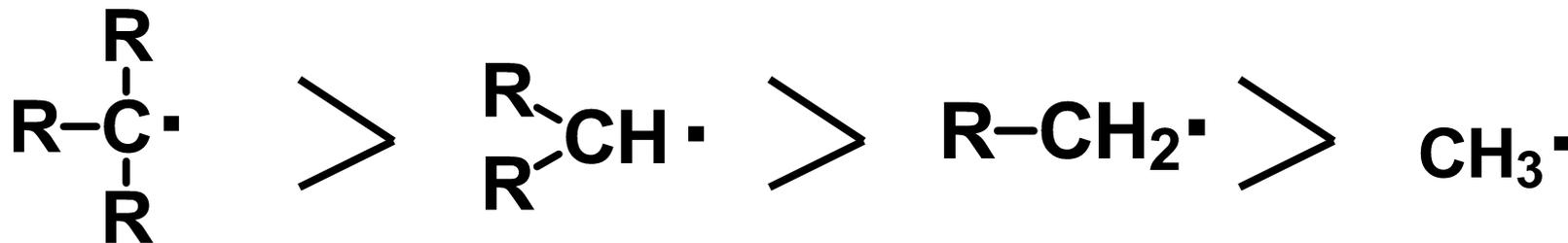
практ.: 55% 45%



Объяснение:

E, кДж/моль

$C_{\text{трет.}}-H$	381
$C_{\text{втор.}}-H$	394
$C_{\text{перв.}}-H$	406



Третичный

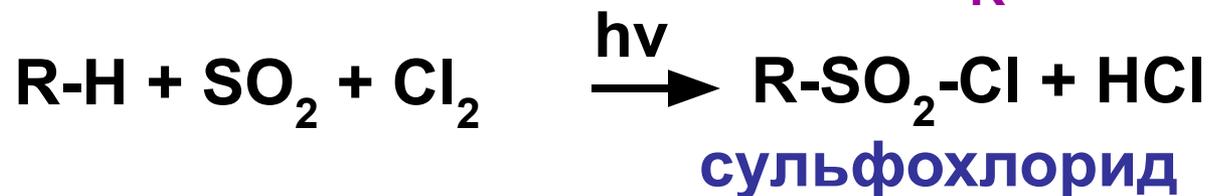
вторичный

первичный

метил

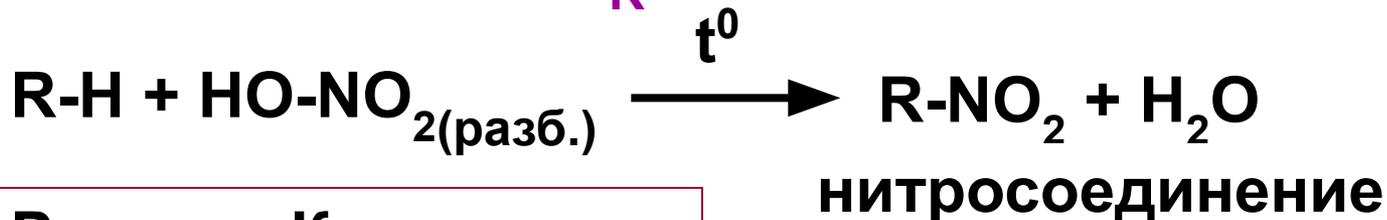
Уменьшение устойчивости радикалов

2. Сульфохлорирование (S_R)



Если $R > C_{12}$,
то ПАВ

3. Нитрование (S_R)



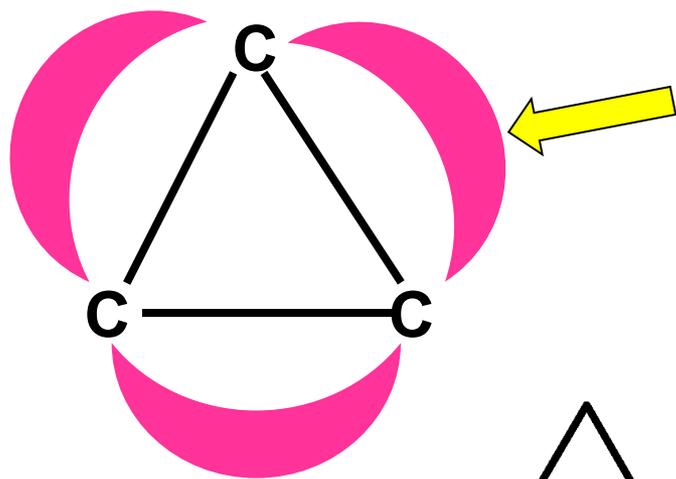
Реакция Коновалова

ЦИКЛОАЛКАНЫ

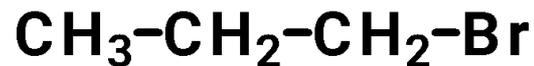
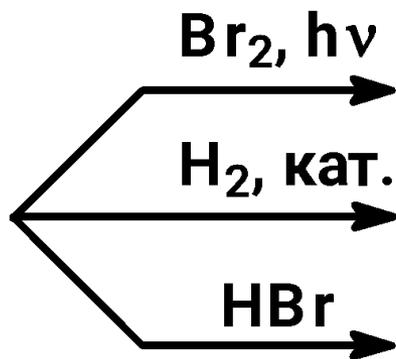
Для больших циклов (C_5 и C_6) – реакции замещения (радикальный механизм S_R), т.к. они устойчивы

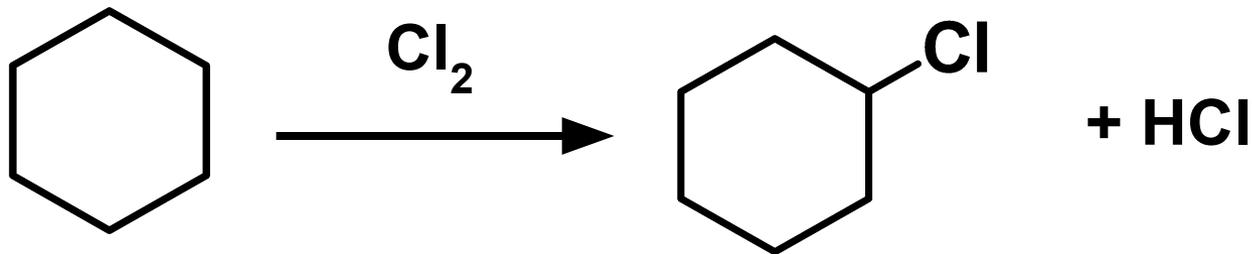
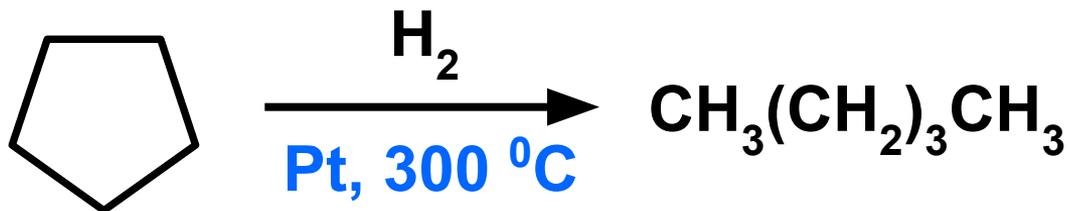
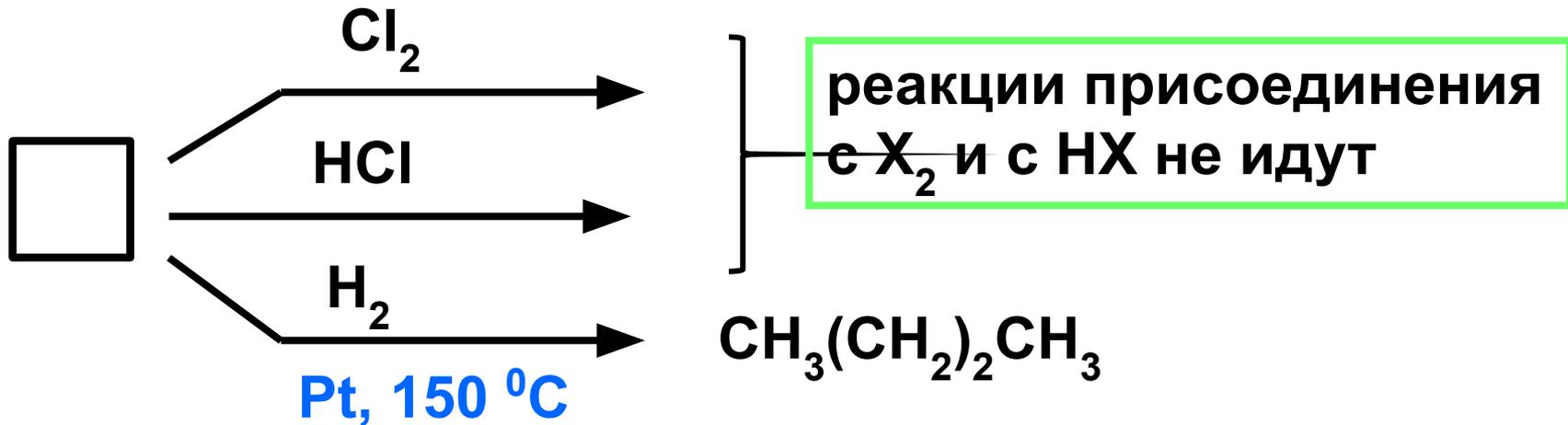
ОСОБЕННОСТИ МАЛЫХ ЦИКЛОВ

Для малых циклов (C_3 и C_4) – реакции электрофильного присоединения A_E , т.к. они неустойчивы



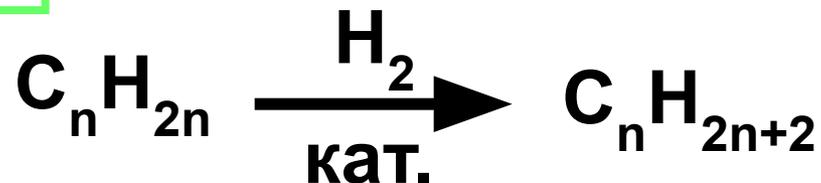
«Банановая
связь»





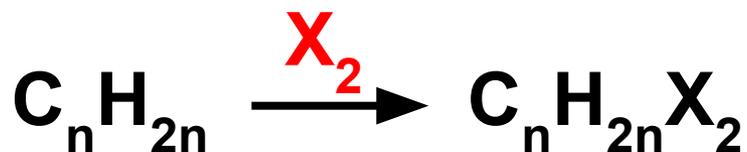
АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ

Гидрирование



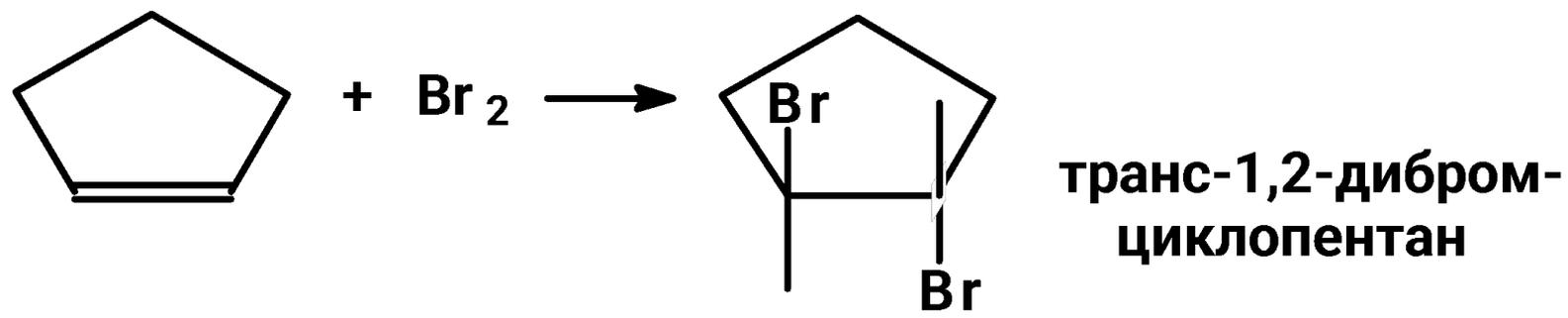
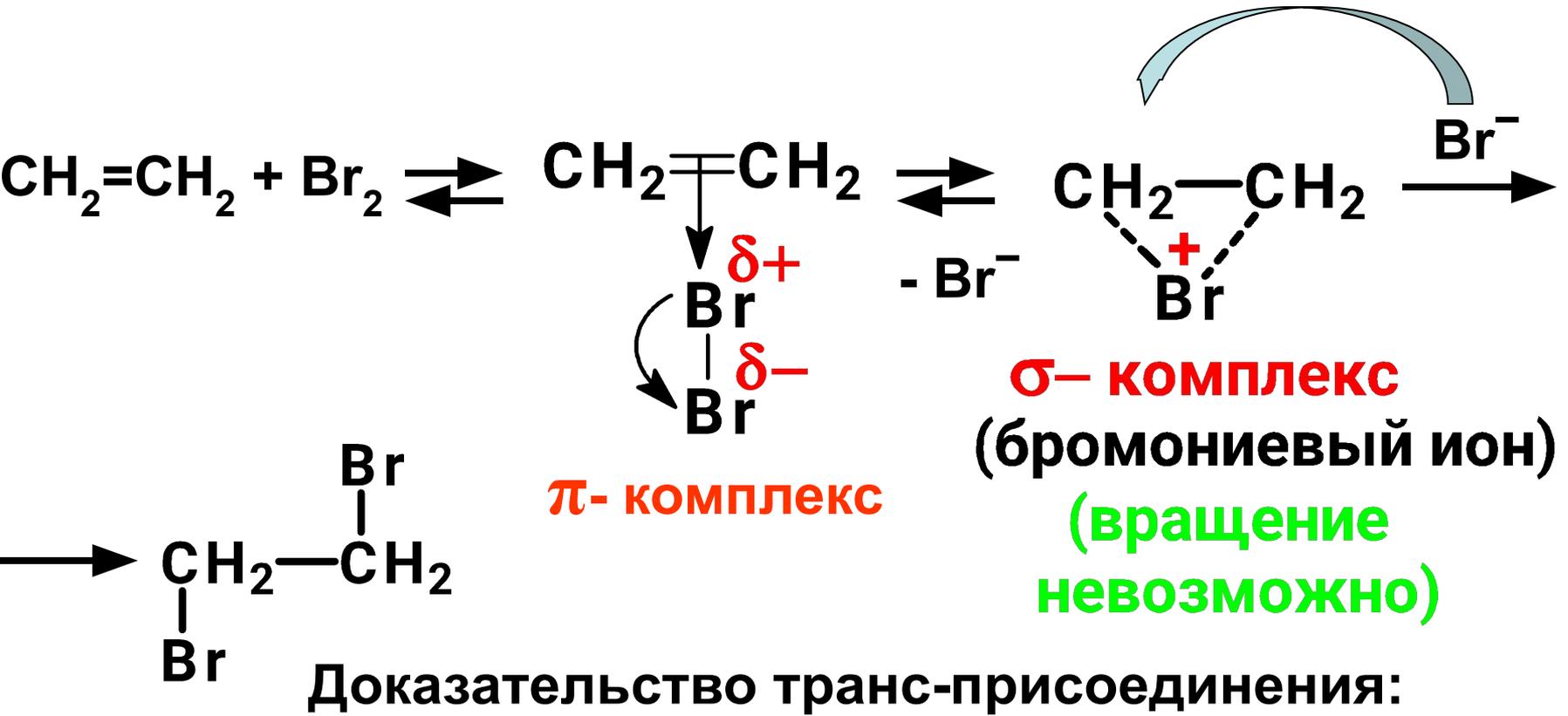
I. Электрофильное присоединение A_E

1) Галогенирование (обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на кратную связь)



Алкины менее активны, чем алкены в реакциях A_E , т.к. атом C_{sp} – более электроотрицателен (см. ниже), чем атом C_{sp^2} , π – электроны менее доступны электрофилу.

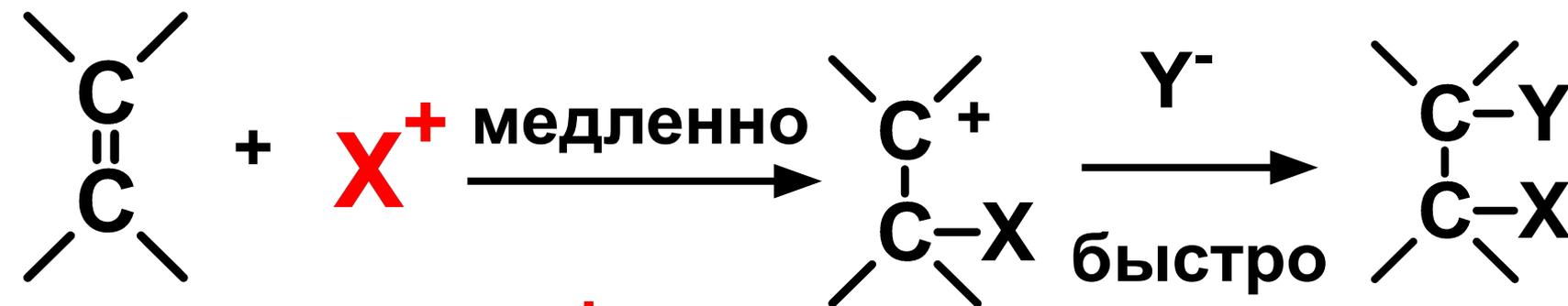
Механизм:



2) Присоединение HX (HCl, HBr, H₂SO₄, HOCl)



Механизм:

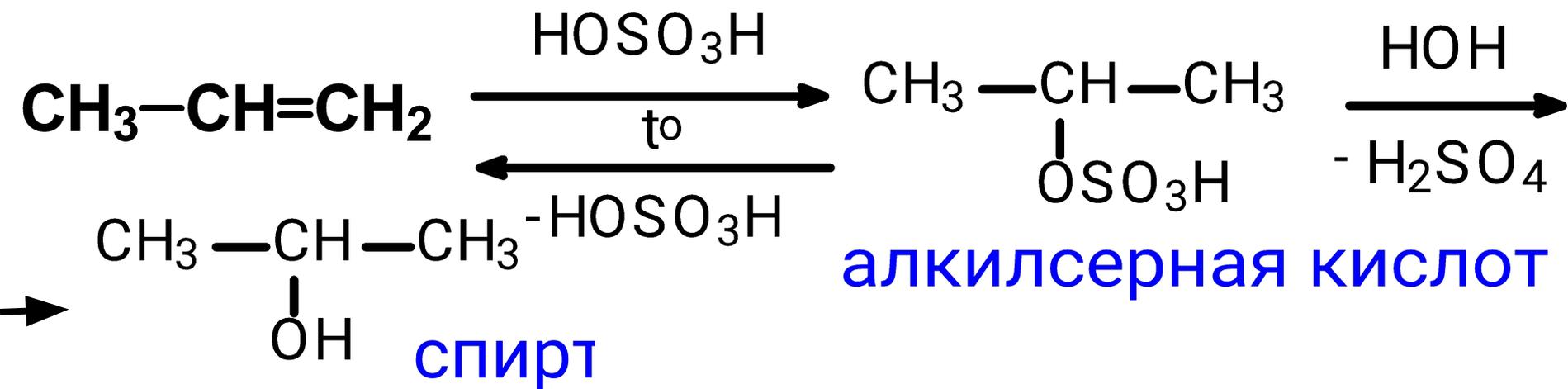
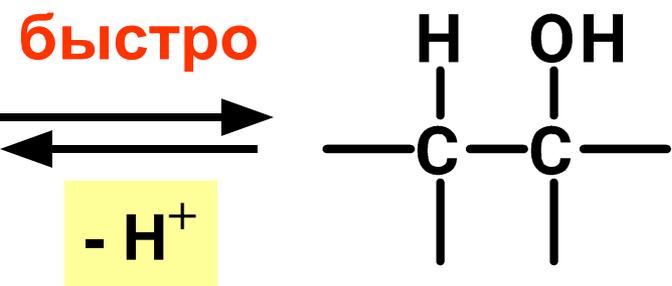
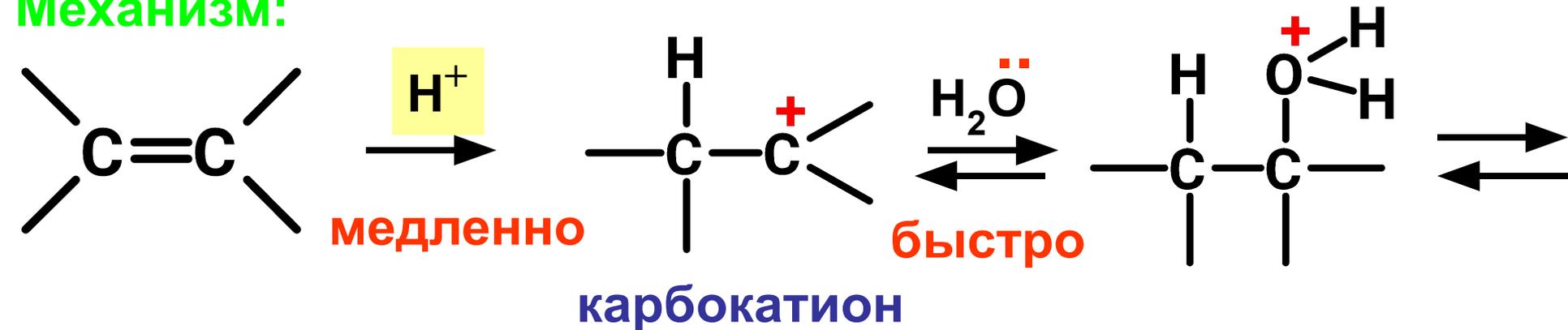


электрофил

карбокатион

Гидратация

Механизм:



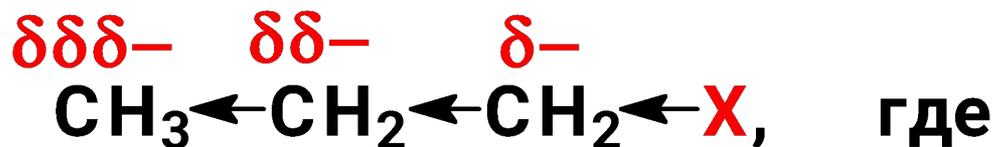
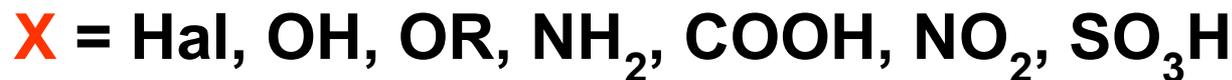
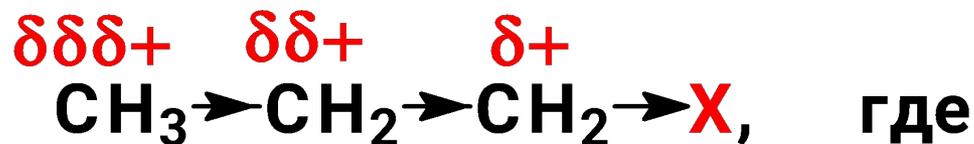
Правило Марковникова



В.В. Марковников

При взаимодействии реагентов типа HX с несимметричными алкенами (диенами, алкинами) водород присоединяется к тому атому углерода кратной связи, который содержит большее число атомов водорода

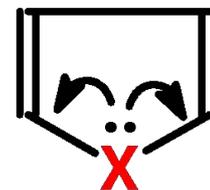
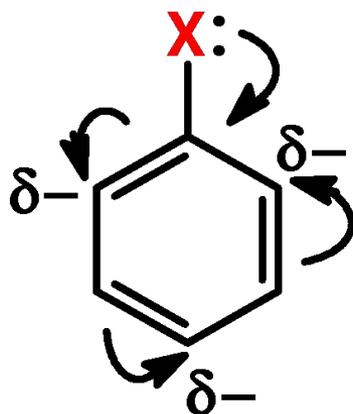
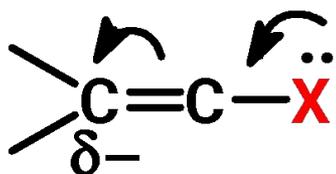
Современная интерпретация:
направление присоединения реагентов HX к несимметричной кратной связи определяется относительной стабильностью промежуточных карбокатионов.



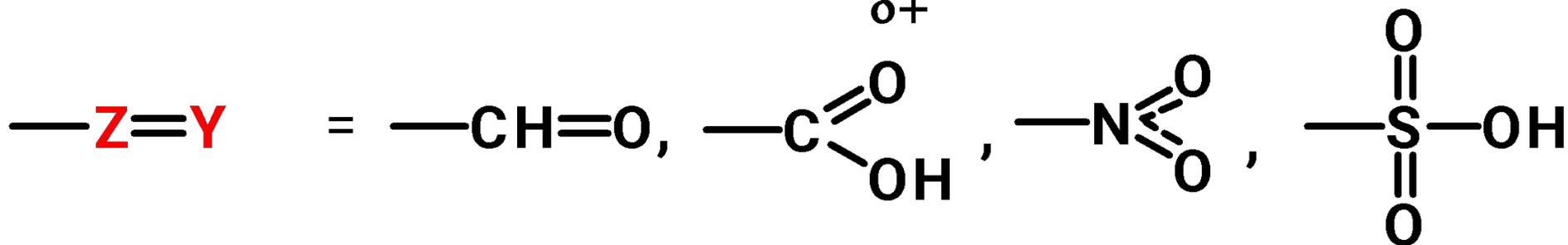
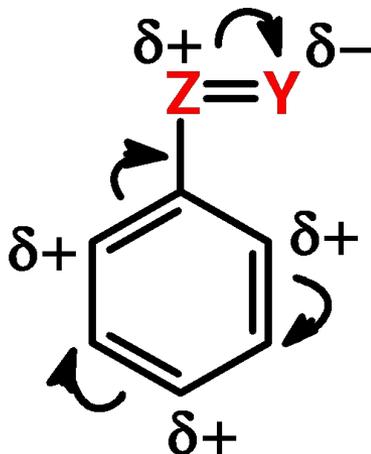
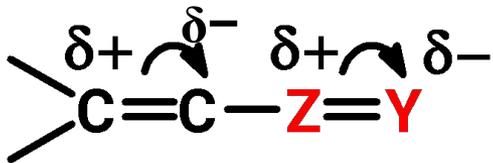
Мезомерный эффект или эффект сопряжения (М-эффект) – влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения **π -электронов** кратных связей или **электронных пар** гетероатомов.

Не затухает в пределах всей сопряженной системы, т.к. π - и р-электроны более подвижны.

+ M



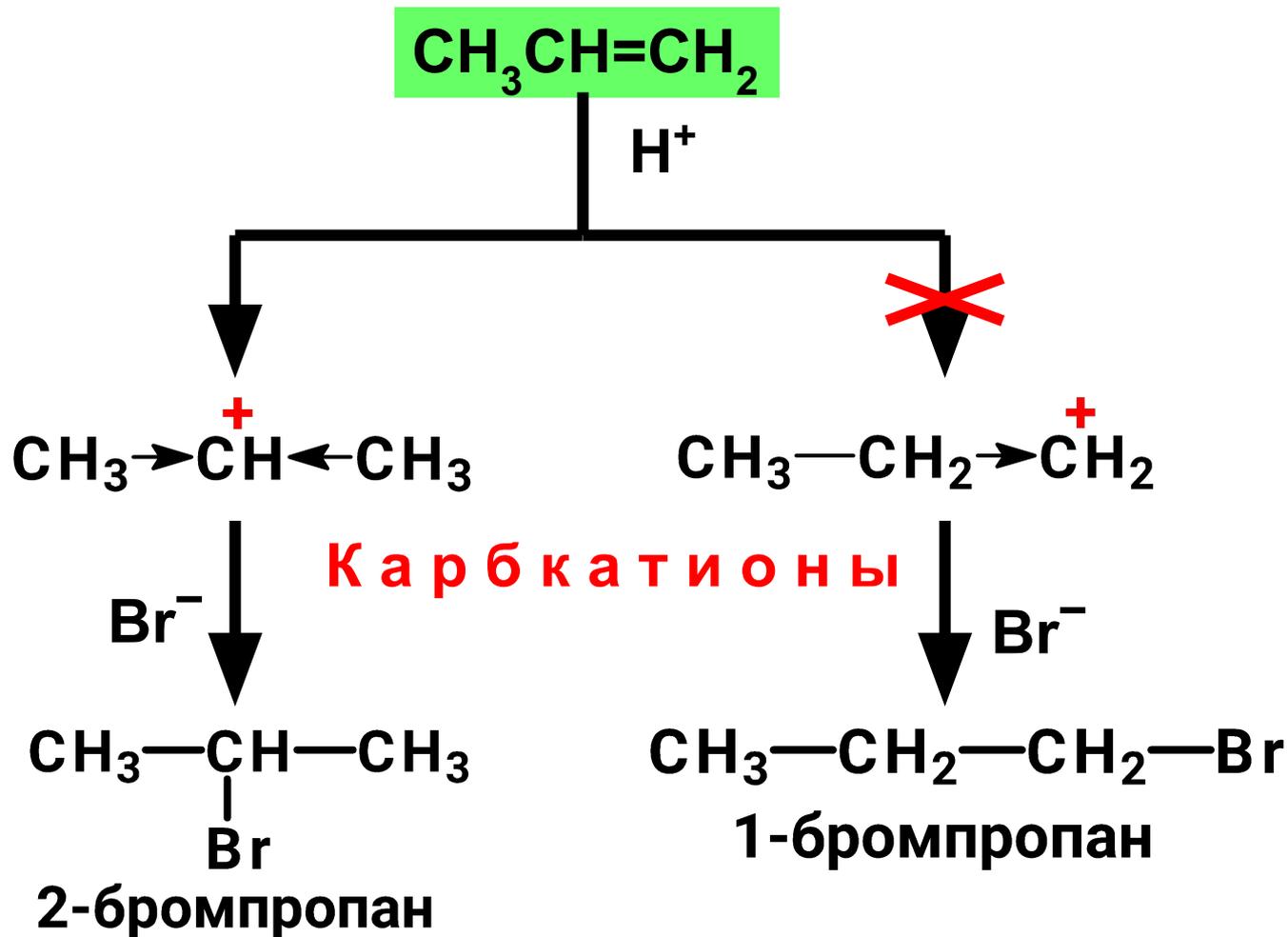
- M



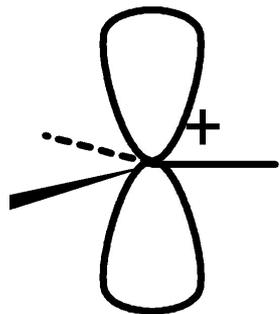
Итак, старшинство заместителей:



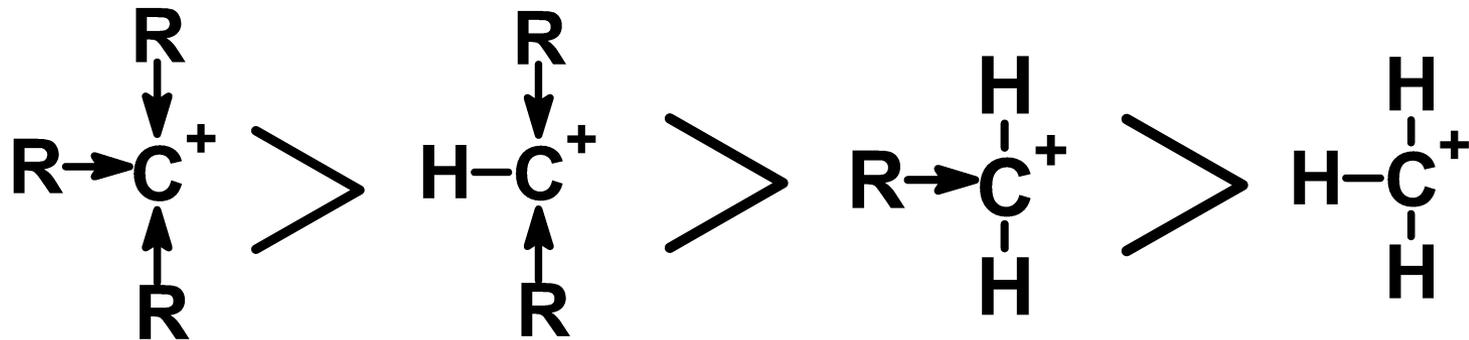
Объяснение: реакция идет через более устойчивый карбокатион, содержащий больше алкильных (донорных) заместителей



Устойчивость карбокатионов связана с возможностью делокализации заряда



карбокатион
плоский (sp^2 -
гибридизация)



третичный вторичный первичный метил

ЭА заместители, наоборот, дестабилизируют карбокатион (локализуют «+»), присоединение против правила Марковникова



ЭА

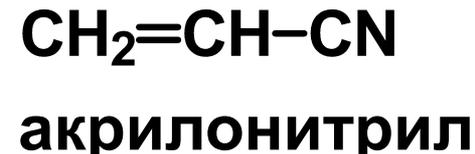
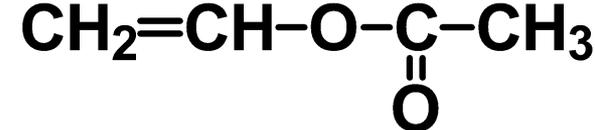
Д/з: изобразите промежуточные карбокатионы и определите, какой из них будет более стабильный.

Реакции нуклеофильного присоединения у ацетилена (новые свойства по сравнению с алкенами)

Катализатор:



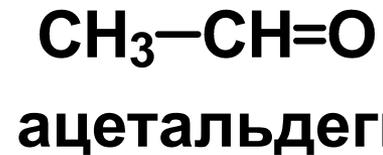
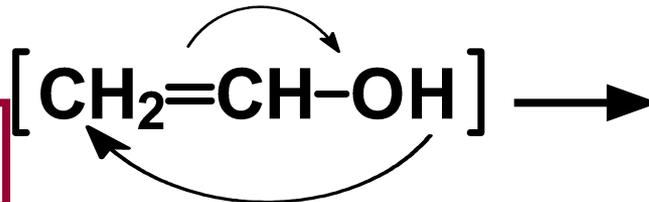
винилбутиловый эфир
(бальзам Шостаковского)



Реакция Кучерова



винилацетат

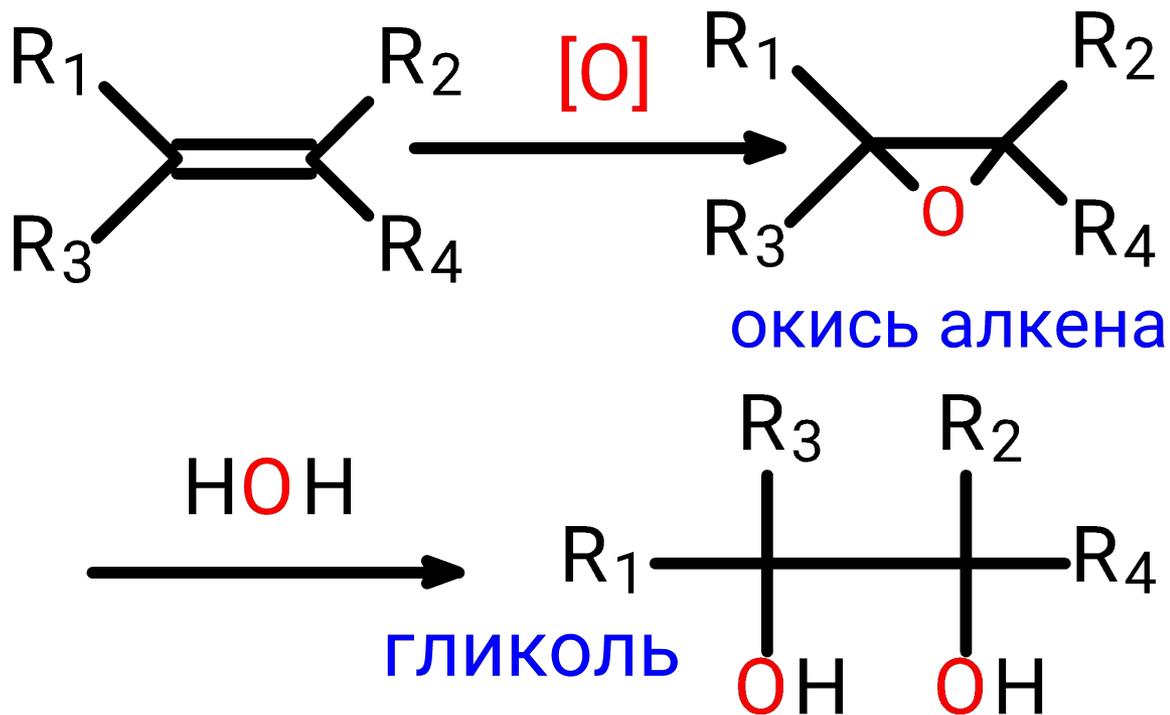


Правило Эльтекова

OH^- - группа не существует при двойной связи или виниловые спирты неустойчивы

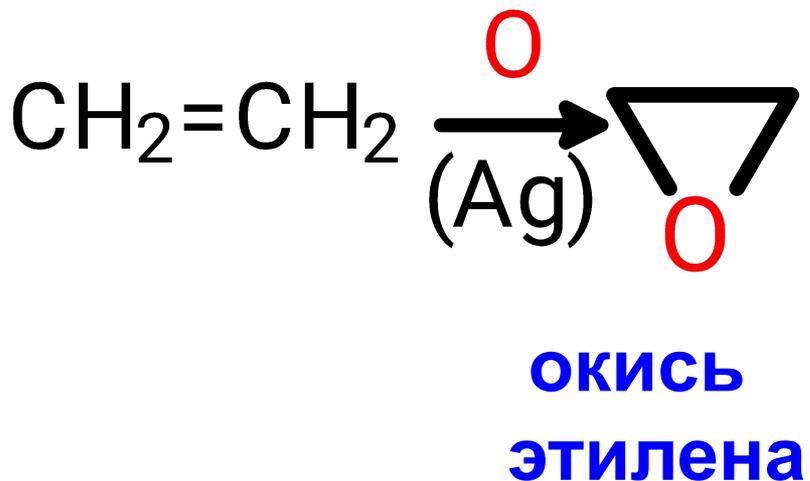
II. Реакции окисления

1) Реакция Вагнера (водный раствор KMnO_4)

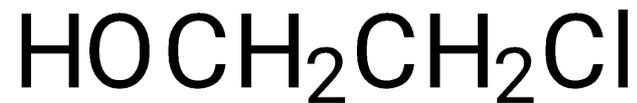


Е.Е. Вагнер

2) Реакция Зимакова

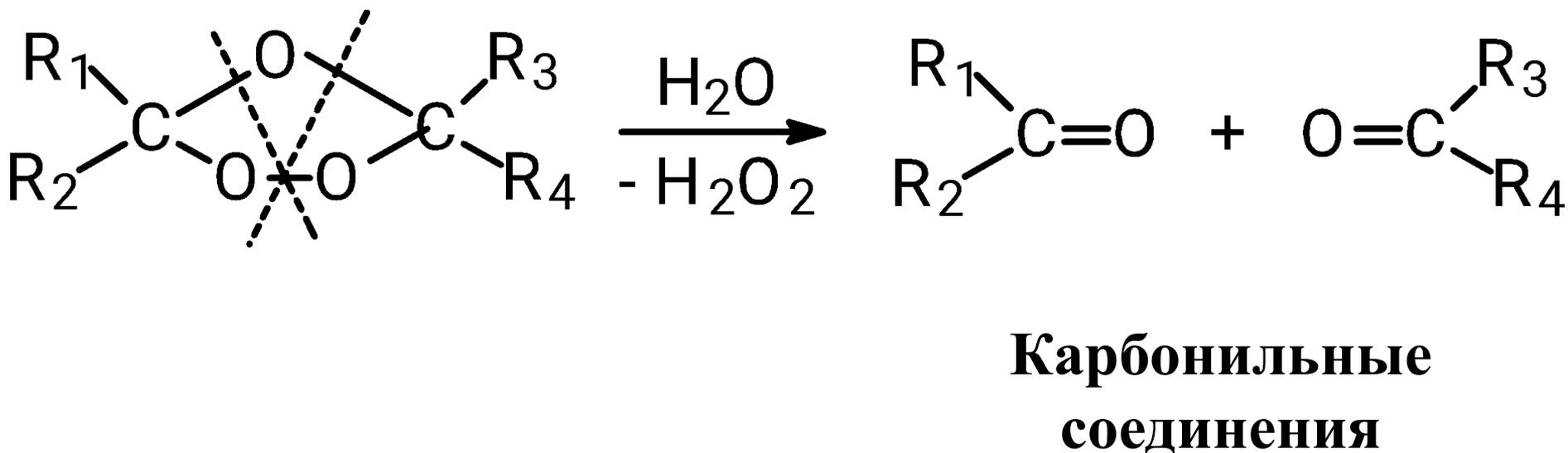
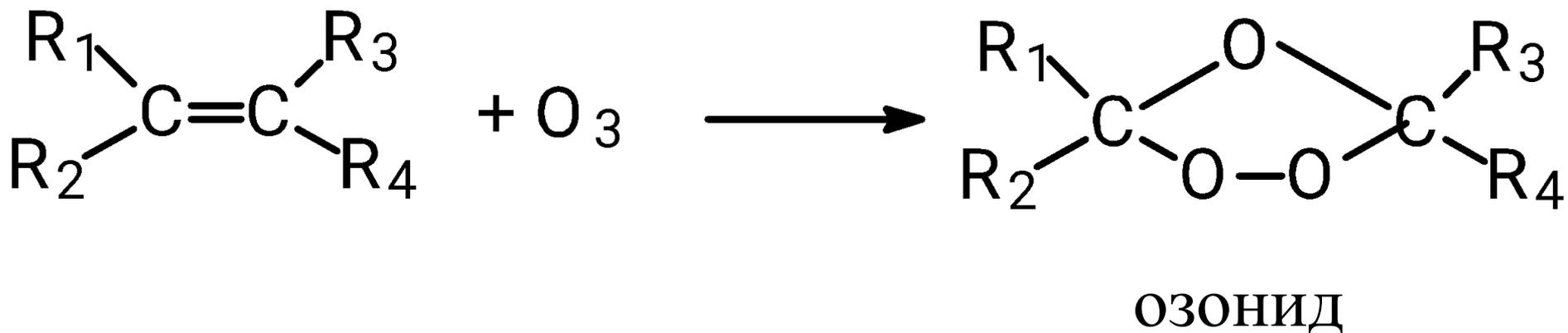


коламин



β -хлорэтиловый
спирт

Озонирование



АЛКАДИЕНЫ

Сопряженные системы с открытой цепью сопряжения

СОПРЯЖЕНИЕ – это образование в молекуле единого электронного облака в результате **перекрывания негибридизованных p-орбиталей**

Концепция резонанса (мезомерии)

Л.Полинг, К.Ингольд

Реальная частица описывается набором резонансных структур, которые отличаются распределением электронов, и вместе взятые описывают реальную молекулу (см. «бутадиен»).

Сопряженные системы

Системы
с открытой цепью

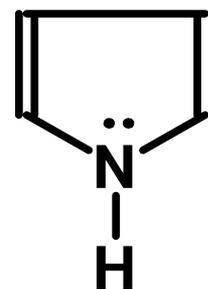
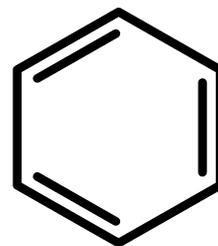
Системы
с замкнутой цепью

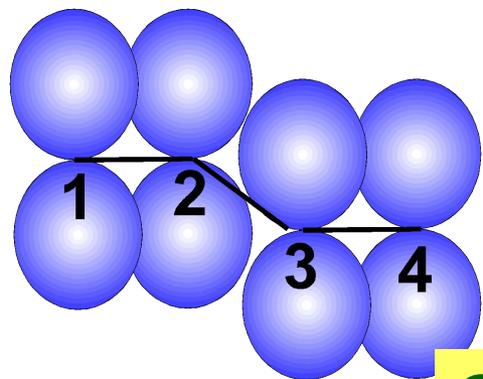
π, π -сопря-
жение

p, π -сопря-
жение

π, π -сопря-
жение

p, π -сопря-
жение





π,π-

сопряжение

$$l_{1-2} = l_{3-4} = 0,137 \text{ нм}$$

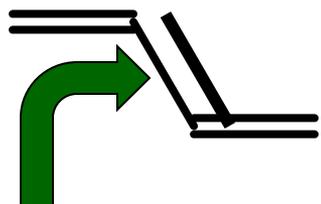
$$l_{2-3} = 0,147 \text{ нм}$$

Длиннее!!!

Короче!!!

Сравнить!

$$l_{C=C} = 0,134 \text{ нм}, l_{C-C} = 0,154 \text{ нм}$$

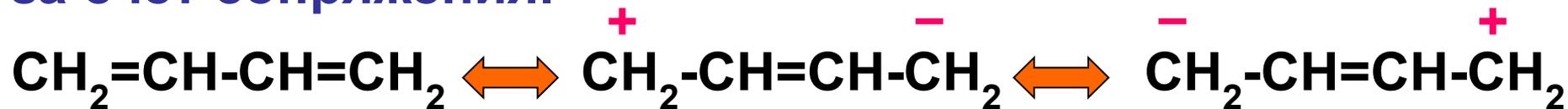


**частичная
двоесвя-
занность!**

**Единое 4π-
элект-
ронное облако!
Повышается
устойчивость**

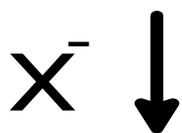
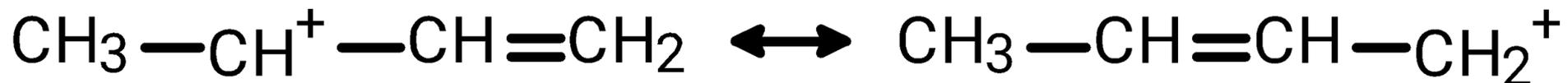
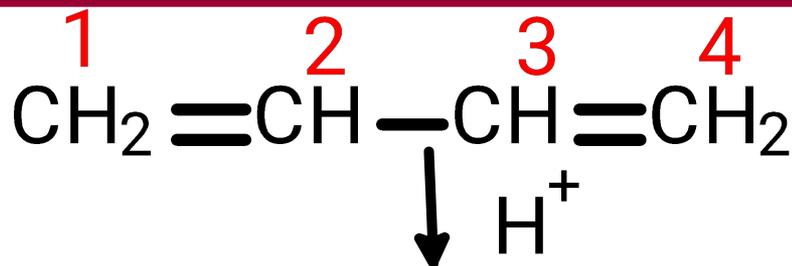
**Для диенов:
 $E_{\text{сопр.}} = 15 \text{ кДж/моль}$**

Энергия сопряжения – это уменьшение энергии молекулы за счет сопряжения.

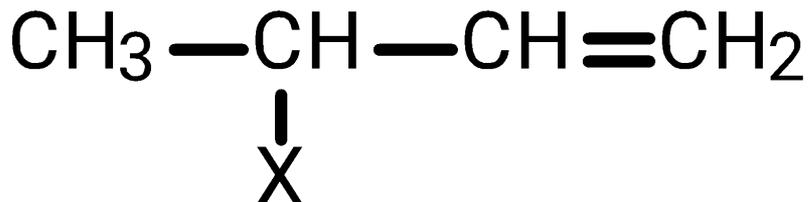


**резонансный
гибрид**

Особенности присоединения у сопряженных диенов



резонансный карбокатион



1,2-присоединение

1,4-присоединение

В мягких условиях

В жестких условиях

Полимеризация

Радикальная

Катионная

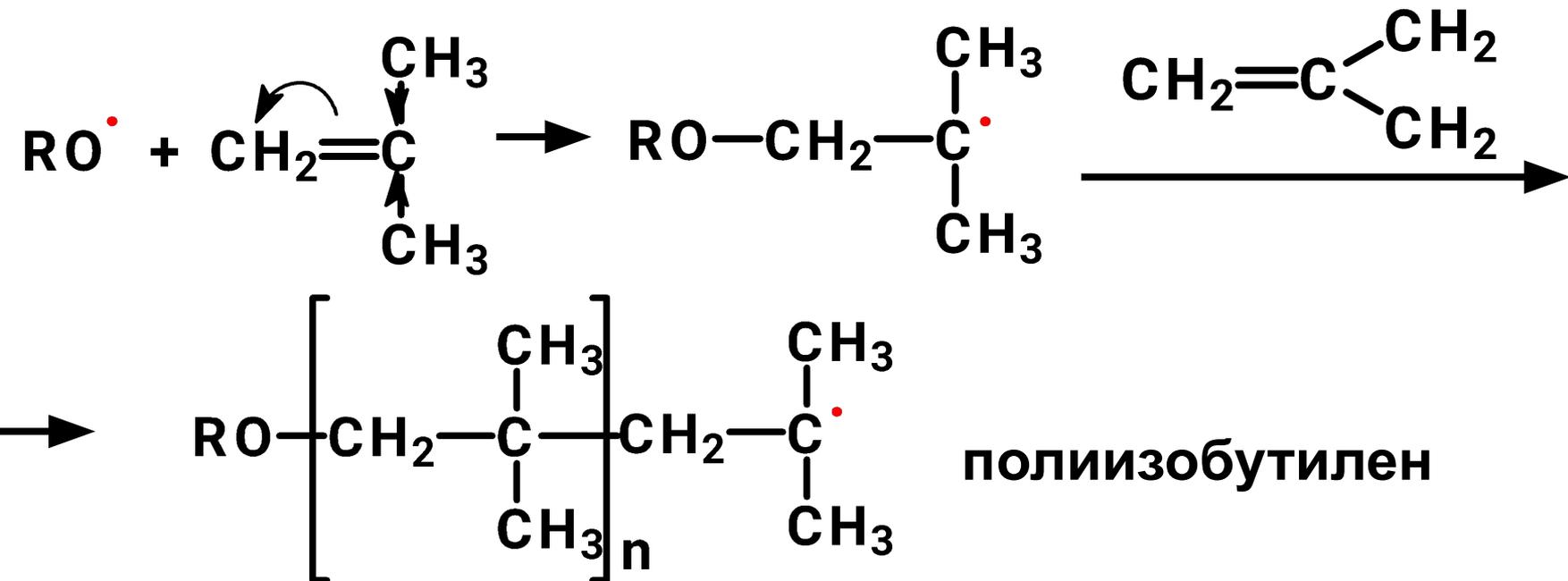
Анионная

Инициаторы –
пероксиды
 $ROOR$

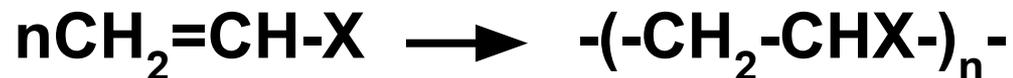
Инициаторы – про-
тон H^+ или кислота
Льюиса (BF_3)

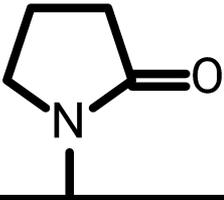
Инициаторы –
Нуклеофилы
 RO^- , Li^+R^-

Радикальная полимеризация (пример)



Алкены



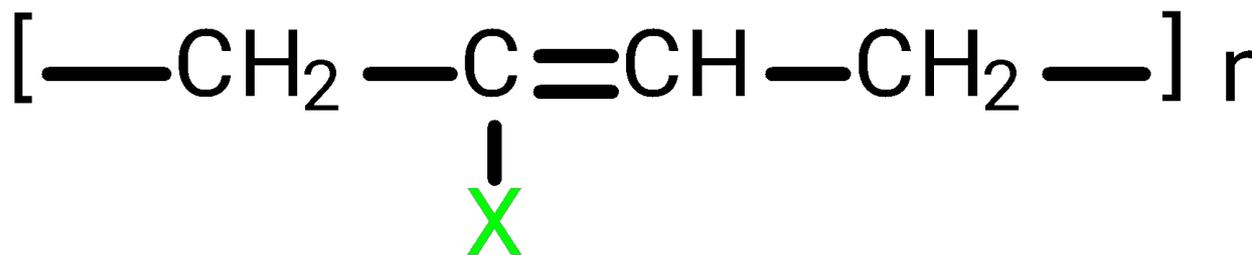
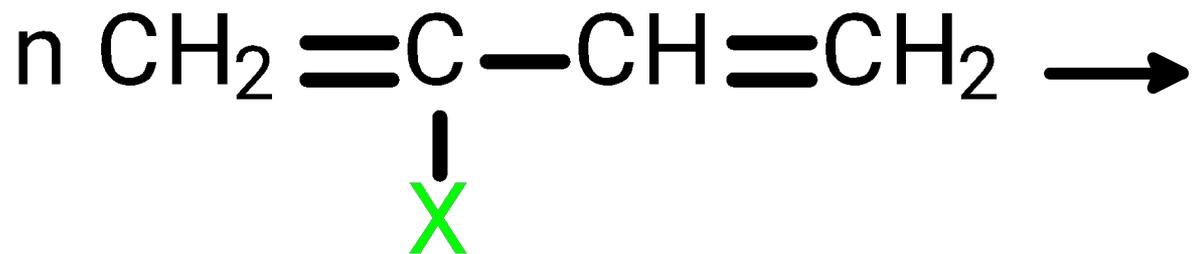
X	Название	Применение
H	полиэтилен	Протезирование сосудов, сосуды для хранения крови
C_6H_5	полистирол	Для замены дефектов черепа, искусственные органы
OH	поливиниловый спирт	Синтез бактерицидных полимеров
CN	полиакрилонитрил	Клеи для кожи, сосудов и др.
	поливинилпирролидон	Заменитель плазмы крови

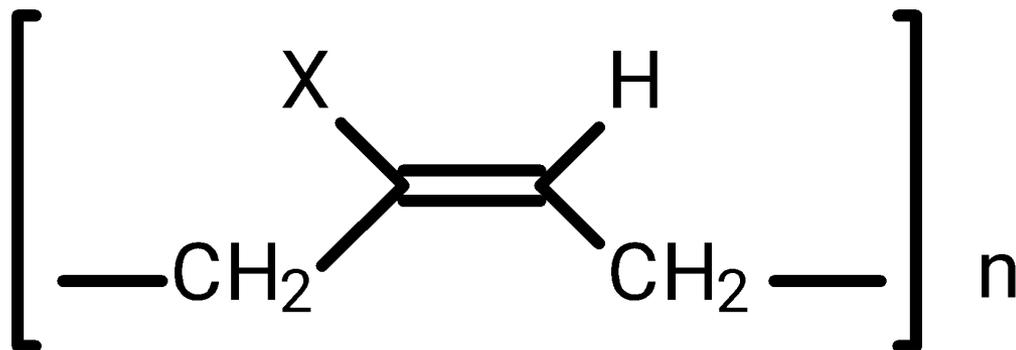
Алкадиены

Каучуки



С.В. Лебедев

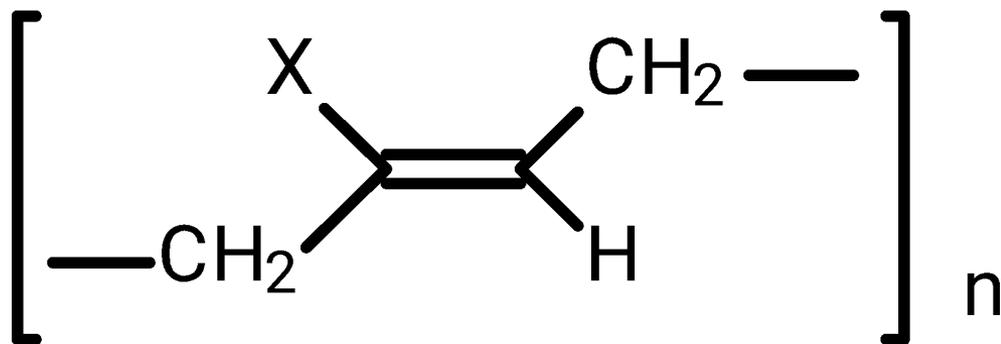




каучук

1,4-цис-
полиизопрен

Спиралевидная структура цепи

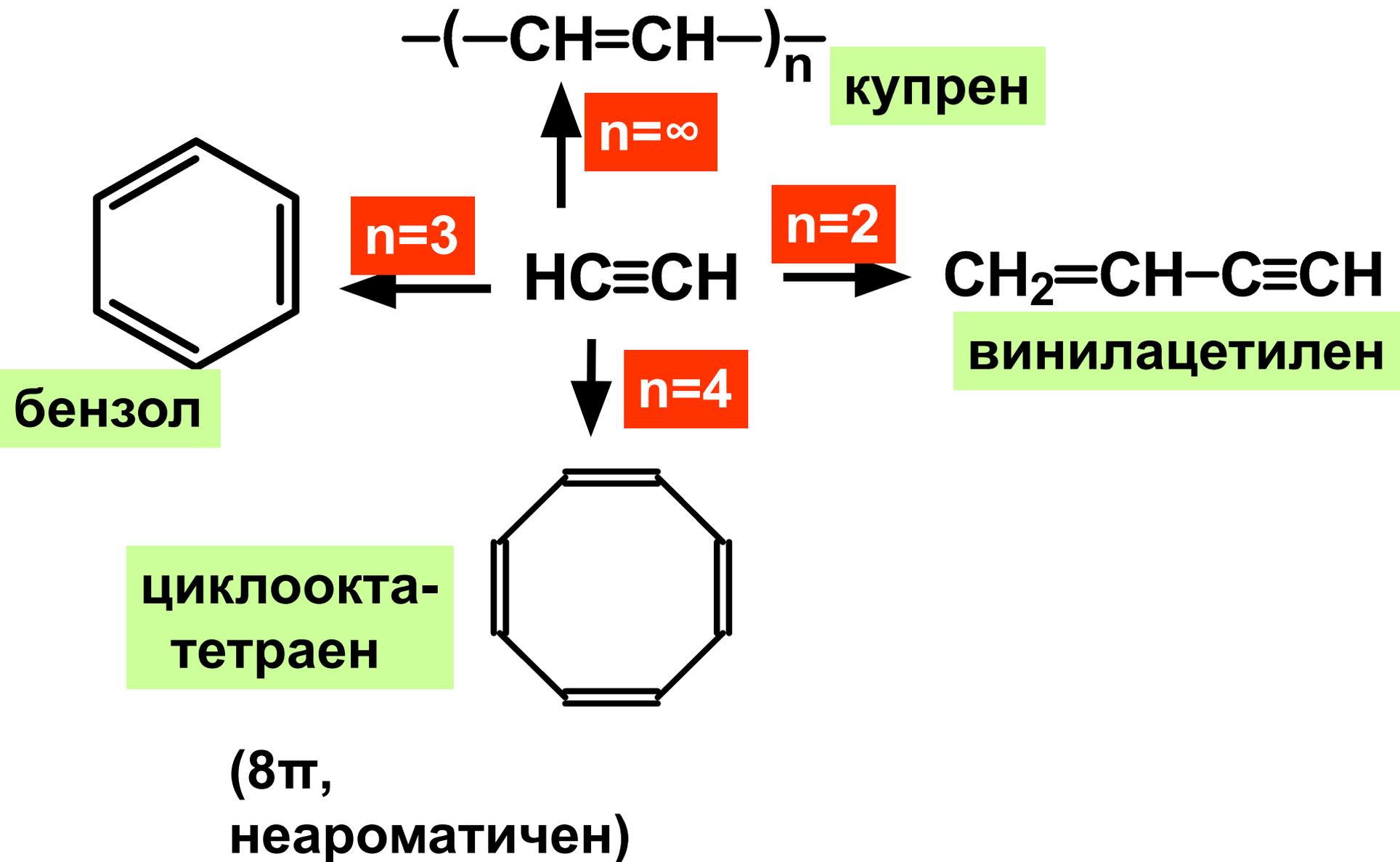


гутта

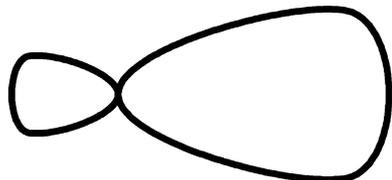
1,4-транс
полиизопрен

Стержнеобразная структура цепи

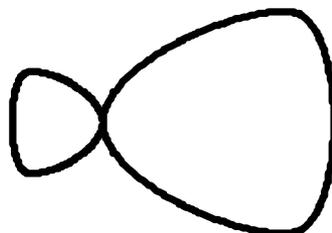
в) Алкины. Ацетилен



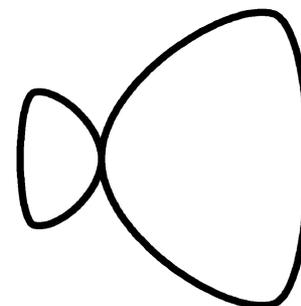
C(sp³)



C(sp²)



C(sp)



% S

25

33

50

характера

ОЭО

2,5

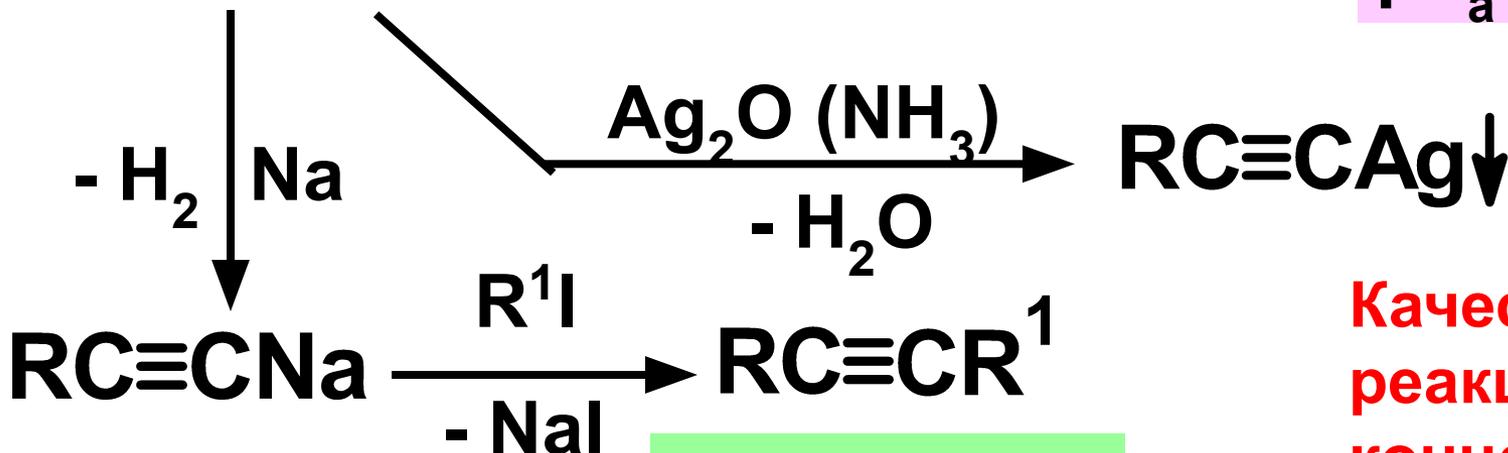
2,69

Увеличение ОЭО

Увеличение кислотных свойств

Реакции замещения у алкинов

(новое свойство по сравнению с алкенами)



(гомологи
ацетилен)

Качественная
реакция на
концевую
тройную связь