

ЛЕКЦИИ ПО КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ХИМИКОВ

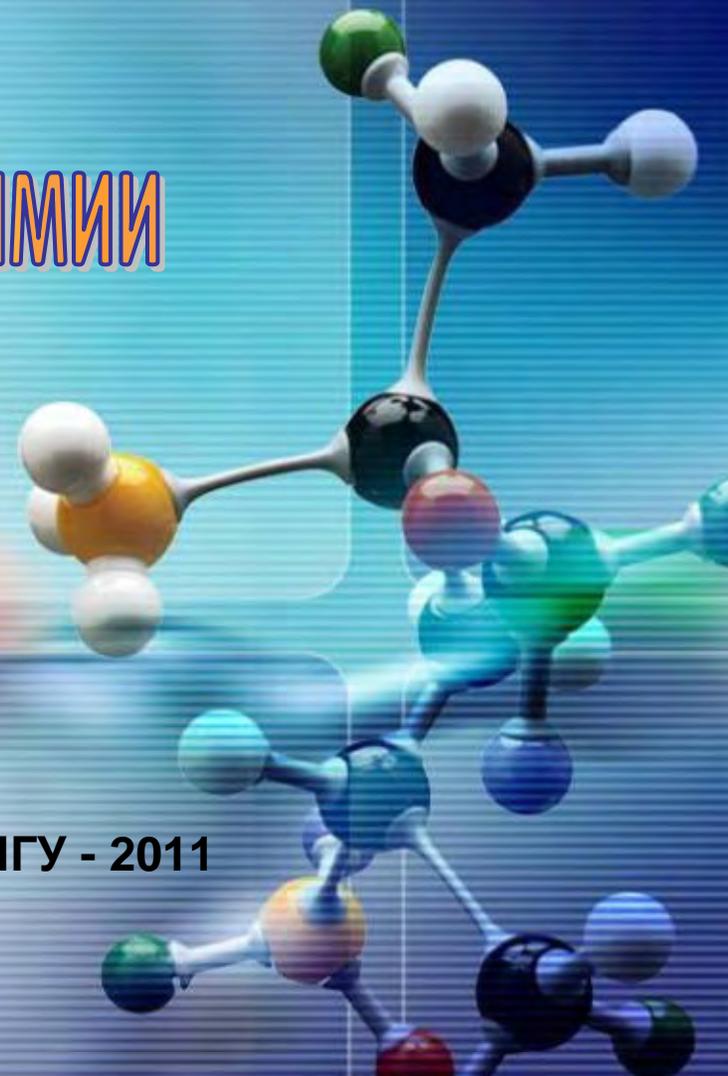
Резников В.А.

подготовлен в рамках реализации
Программы развития НИУ-НГУ»



НГУ - 2011

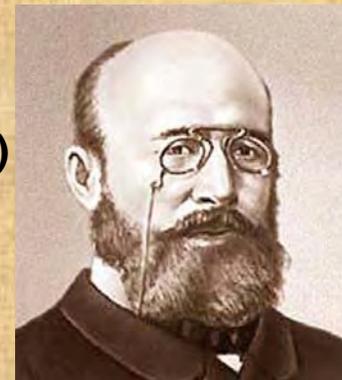
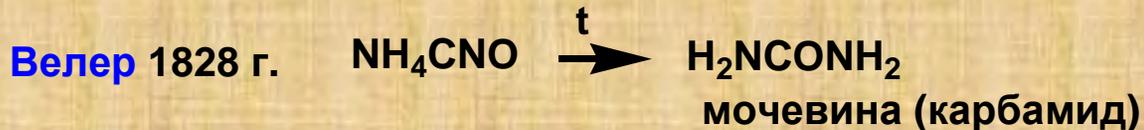
Софинансирование: ГК № 16.512.11.2160



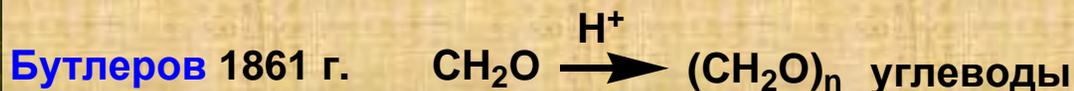
Становление органической химии как отдельной науки



Фридрих Велер



Бутлеров Александр Михайлович



Отличительные особенности (сложность) органической химии

1. Длинные углерод-углеродные цепи
2. Изомерия

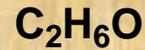
$\text{C}_{20}\text{H}_{42} > 300\ 000$ изомеров

$\text{C}_{30}\text{H}_{62} > 4 \times 10^9$ изомеров



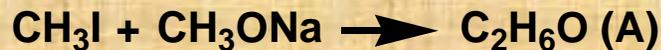
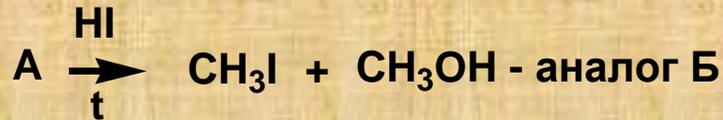
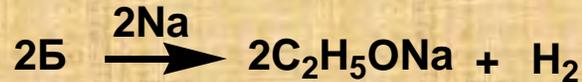
В год синтезируется больше органических соединений, чем известно соединений неорганических!

3. Свойства органических соединений зависят не только от состава, но и от структуры. Свойства каждого атома зависят от его окружения!

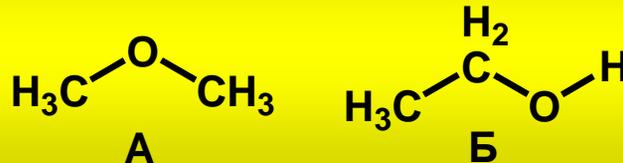


А - т.кип. $-24\text{ }^\circ\text{C}$

Б - т.кип. $+78\text{ }^\circ\text{C}$



Таким образом, структура:



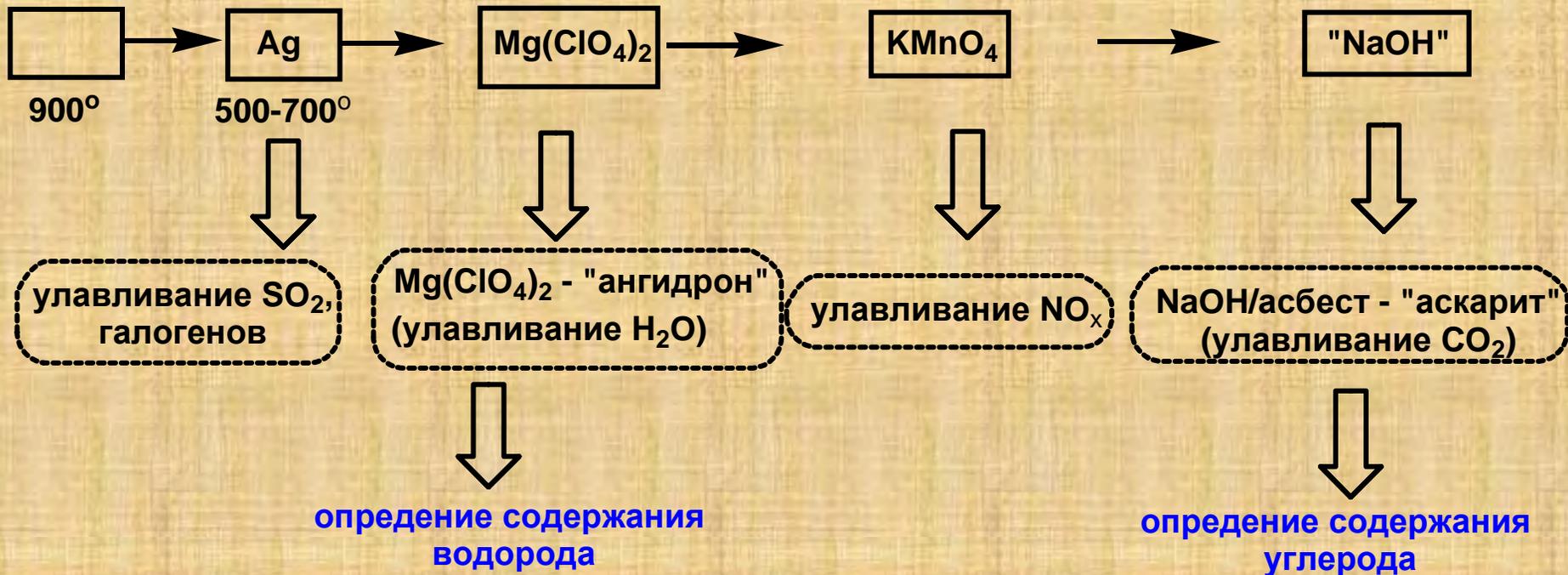
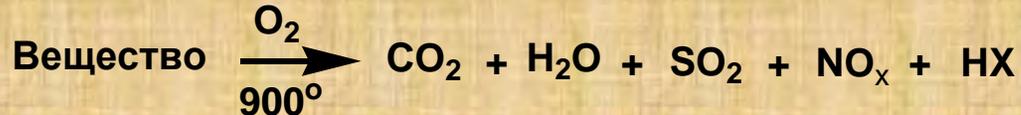
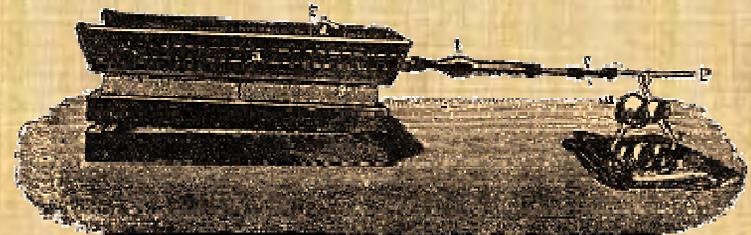
Установление состава органического соединения

1. Установление индивидуальности

2. Элементный анализ (сжигание)

Прегль

нобелевская
премия, 1923 г.



Дюма



Современные приборы



С,Н,N анализатор

Прибор для определения азота

Определение эмпирической формулы

3. Определение молекулярной массы (эбулиоскопия или криоскопия)

$$M = k \frac{1000m}{M_p \cdot \Delta t}$$

M - молекулярная масса

m - масса навески

M_p - масса растворителя

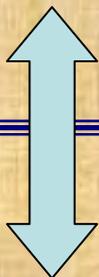
Δ t - изменение температуры плавления (кипения)

k - константа



Брутто-формула

XVIII-XIX века



XX-XXI века

Спектральные методы анализа органических соединений
(спектральные методы)

4. Определение строения – спектральные методы

а. Элементный анализ + масс-спектрометрия

б. спектроскопия – ИК, УФ, ЯМР, хроматомасс-спектрометрия



ИК-спектроскопия (колебательная спектроскопия)

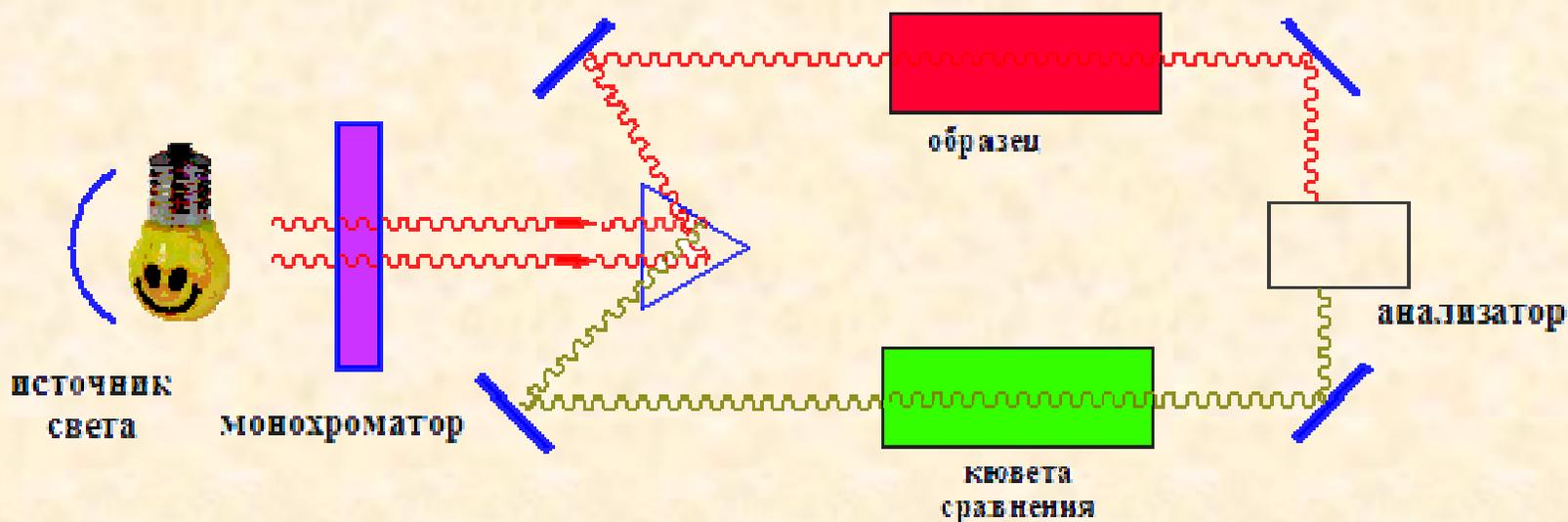


$$\Delta E = h\nu$$

$\nu_0 \rightarrow \nu_1$ Основной переход

$\nu_1 \rightarrow \nu_2$ обертона

Интенсивность полосы поглощения пропорциональна разности дипольных моментов основного и возбужденного состояний



Основные полосы поглощения функциональных групп в ИК спектре (см⁻¹)

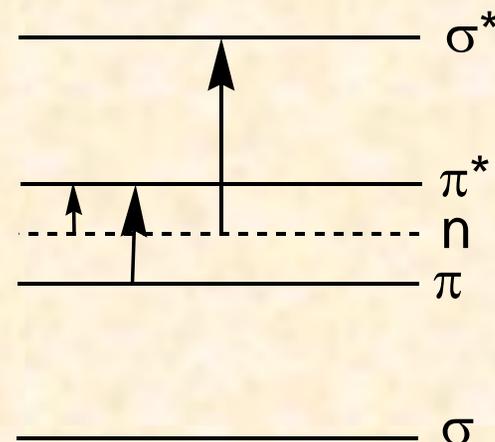
O-H	3650-3200
N-H	3500-2900
C-H	3300-2700
C≡C	2200
C≡N	2200
C=O	1850-1650
NO ₂	1550, 1350, 900-850
C-O	~1100

УФ-спектроскопия

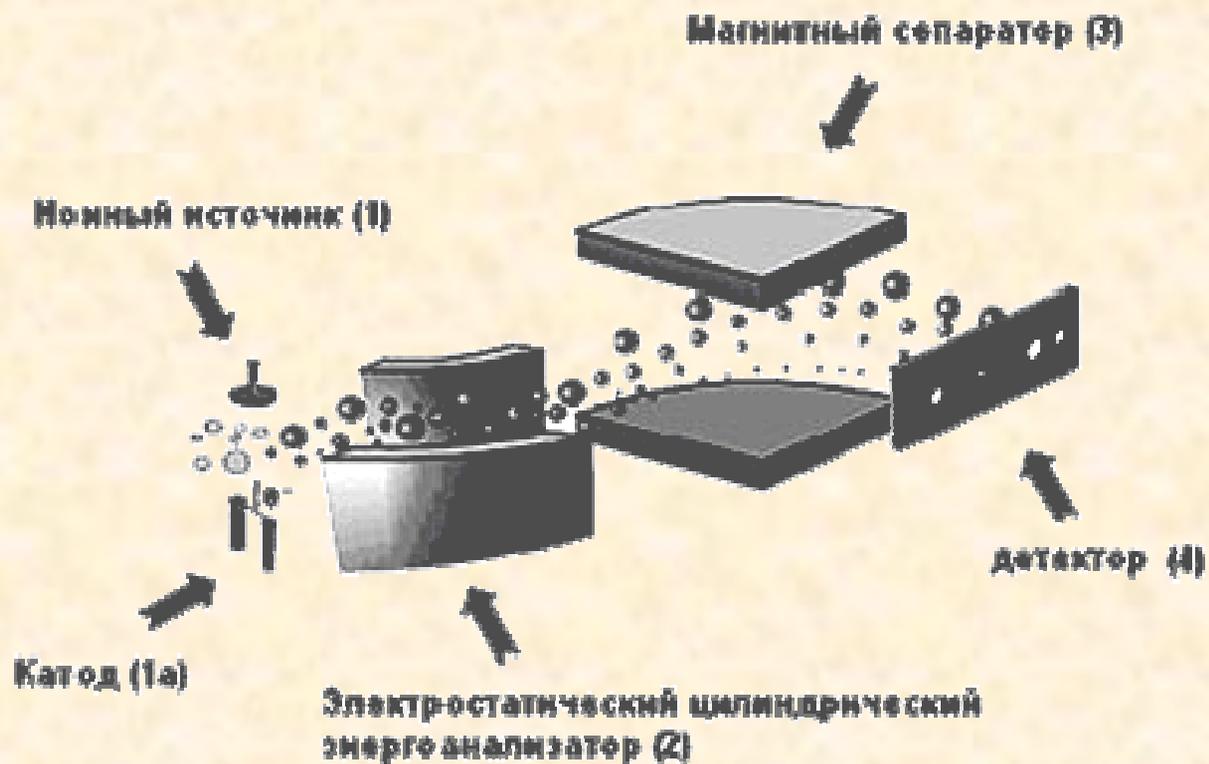
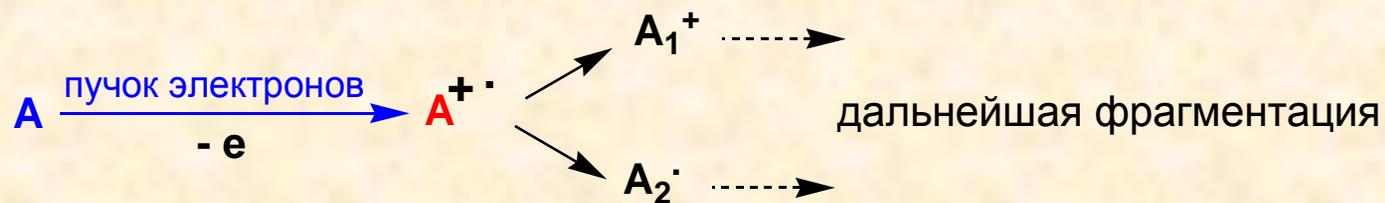
Регистрация поглощения энергии света в результате возбуждения электронных переходов

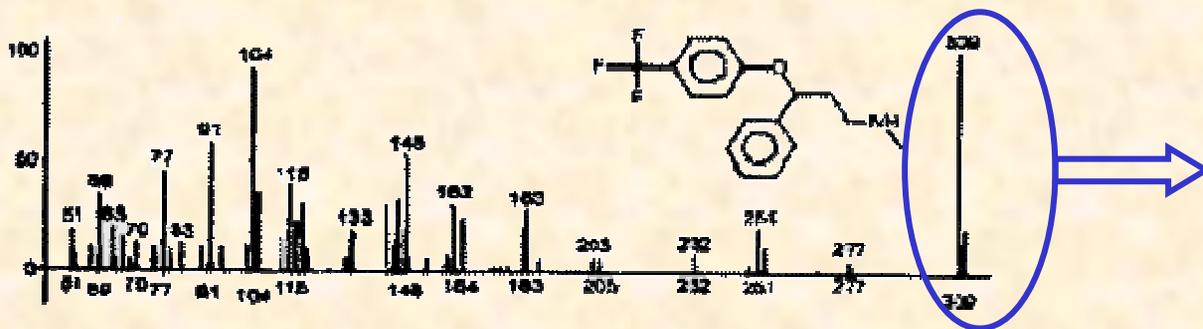
Наиболее часто наблюдаемые (интенсивные)

Переходы – $n - \pi$, $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$

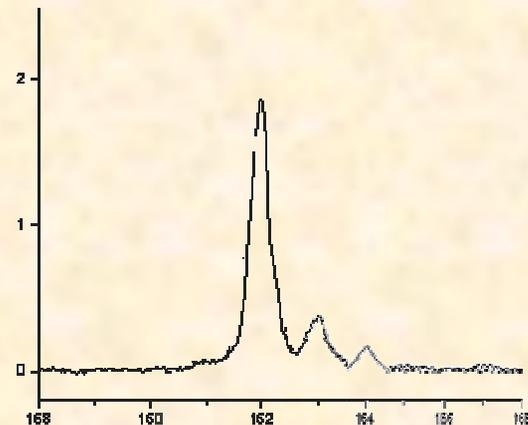


Масс-спектрометрия



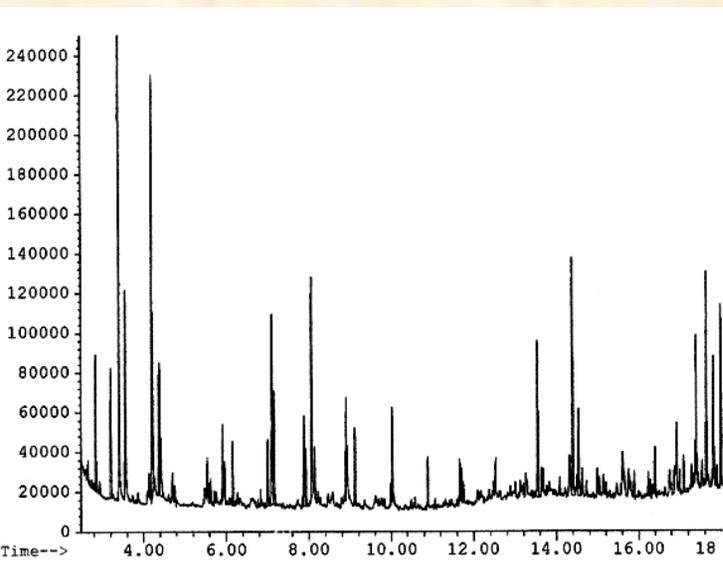


Масс-спектр



Изотопные линии

Молекулярная формула



Масс-детектор

качественный и
количественный состав

Хроматомасс-спектрометрия

Хроматограмма эфирных масел семян
I-4-1-10 (Дружба Сириус)

Спектроскопия Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР)

Ядерный спин ^1H , ^{13}C , $^{19}\text{F} = 1/2$, ^2H , ^{12}C , $^{16}\text{O} = 0$

Наложение магнитного поля снимает вырождение по спиновому состоянию

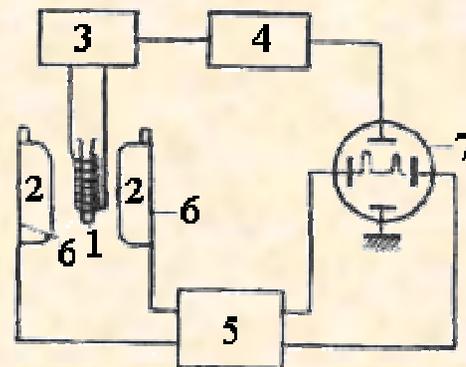
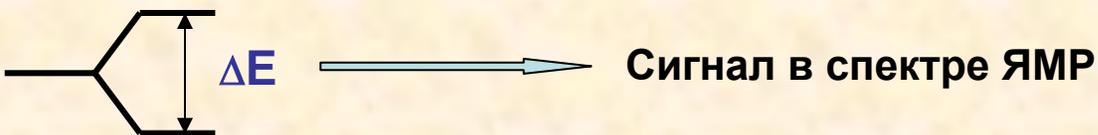


Схема спектрометра ЯМР:

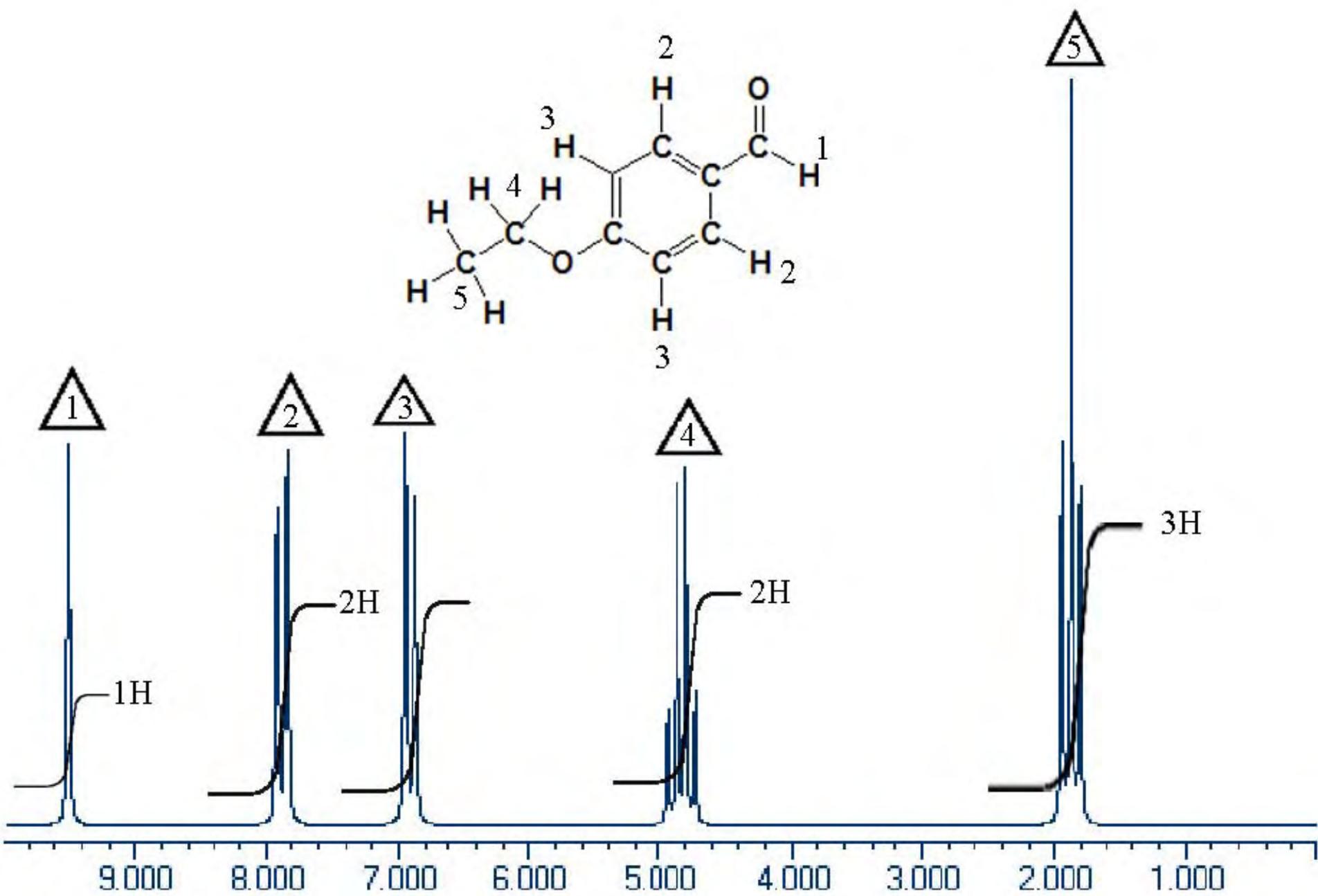
1 - катушка с образцом; 2 - полюса магнита; 3 - генератор радиочастотного поля; 4 - усилитель и детектор; 5 - генератор модулирующего напряжения; 6 - катушки модуляции поля B_0 ; 7 - осциллограф.

Спектр ЯМР – поглощение приложенной энергии радиоизлучения ядрами в зависимости от прилагаемой частоты (развертка по частоте)

Химический сдвиг – положение сигнала в спектре, м.д. (миллионные доли)

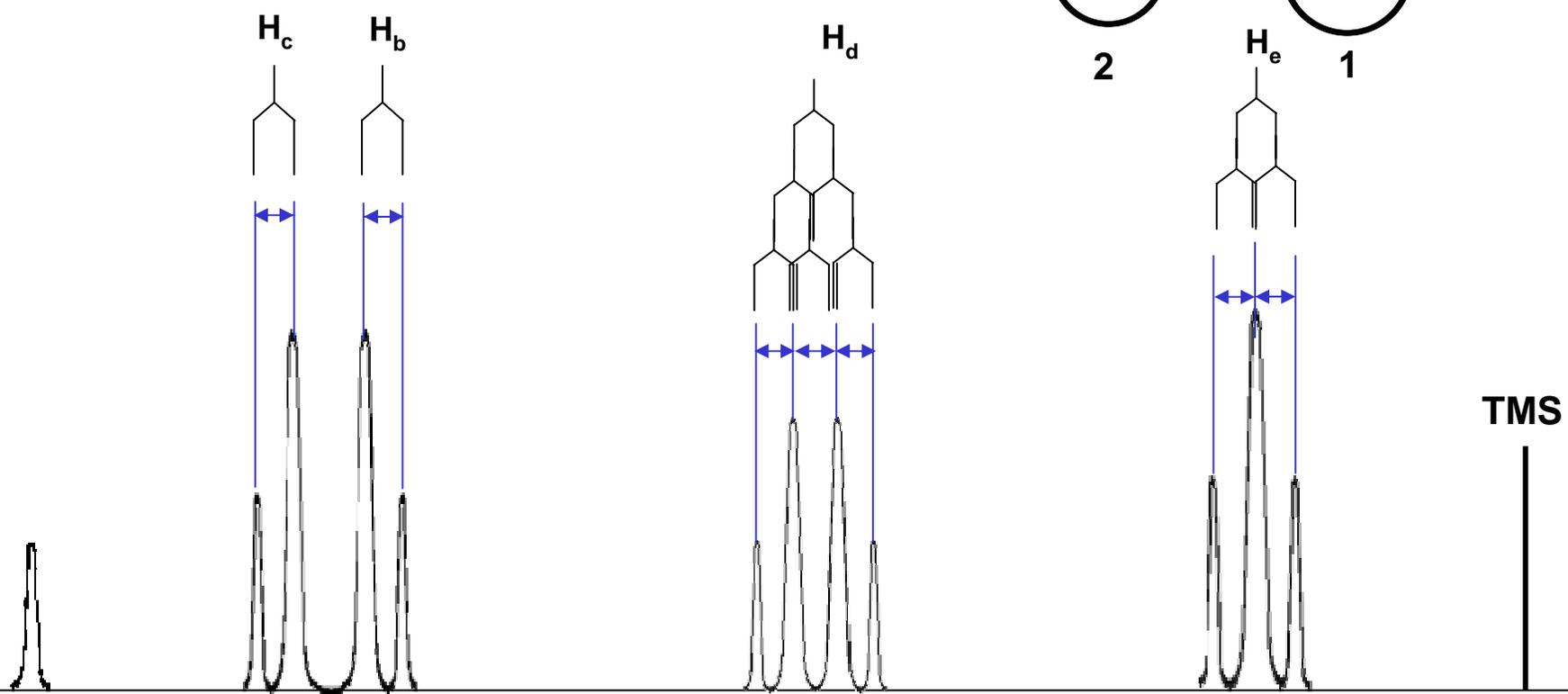
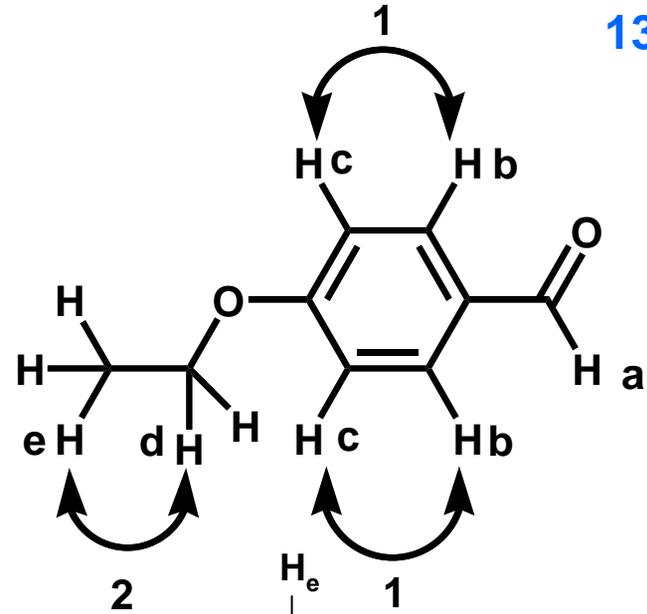
$$\delta = \frac{\Delta\nu \text{ (Гц)} \times 10^6}{\nu \text{ (Гц)} \text{ Рабочая частота}}$$

0 м.д. – положение сигнала SiMe_4

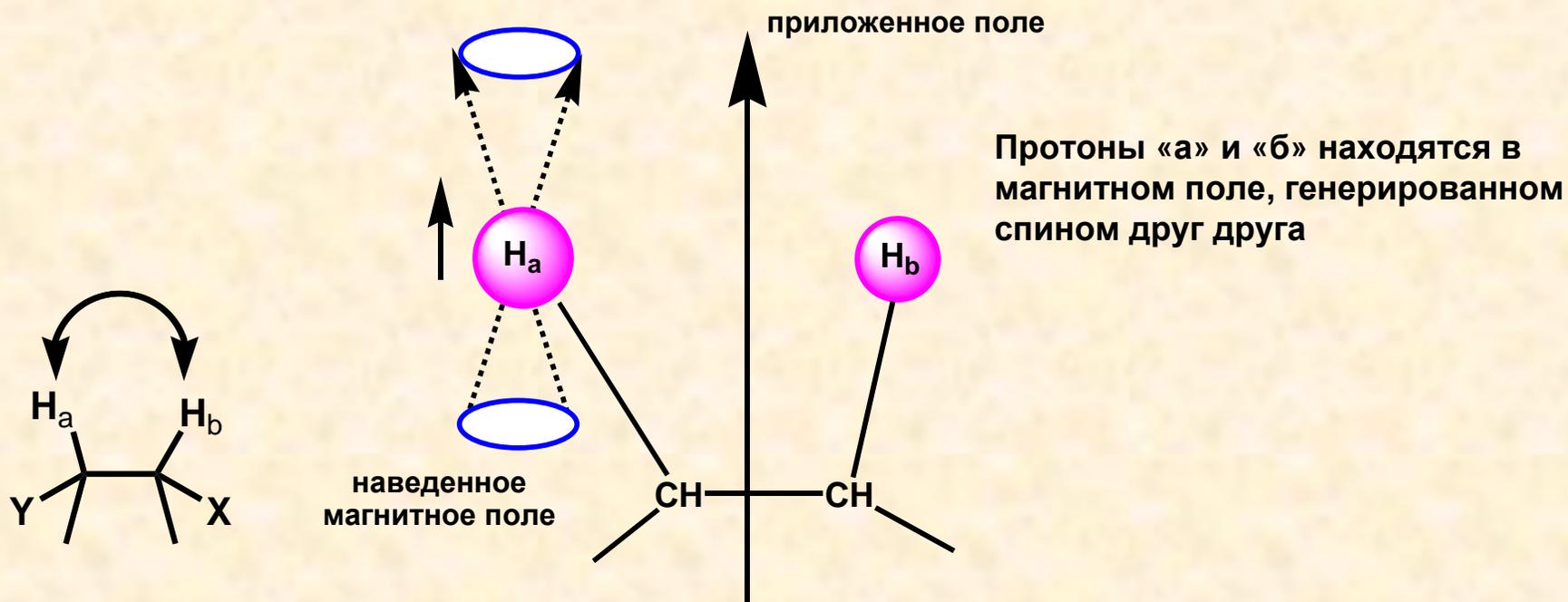


Положение сигнала

Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ)



Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ)



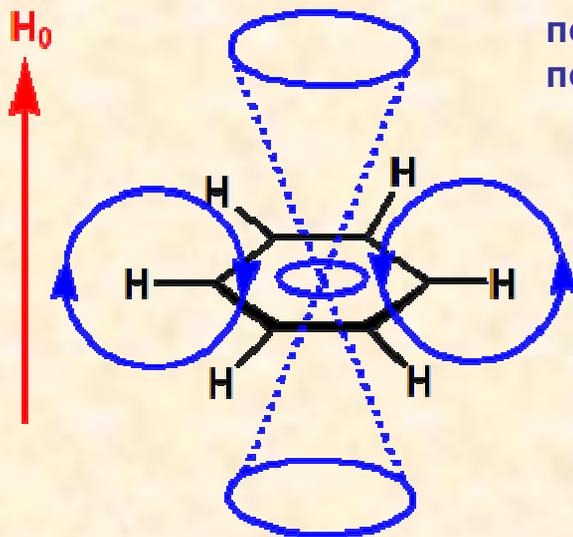
Положение сигнала – электронные эффекты заместителей (а) + анизотропное влияние групп, обладающих π -системой (б)

а. Чем меньше электронная плотность на атоме, тем в более слабом поле проявляется его сигнал:

Алкил- CH_3 δ 0.8-1.2 м.д.; N- CH_3 2.4-2.7 м.д., O- CH_3 3.5-4.2 м.д.

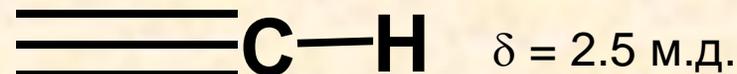
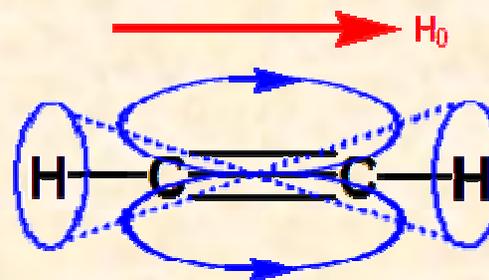
б) анизотропное влияние:

приложенное поле



Ar-H $\delta = 6.0-7.5$ м.д.

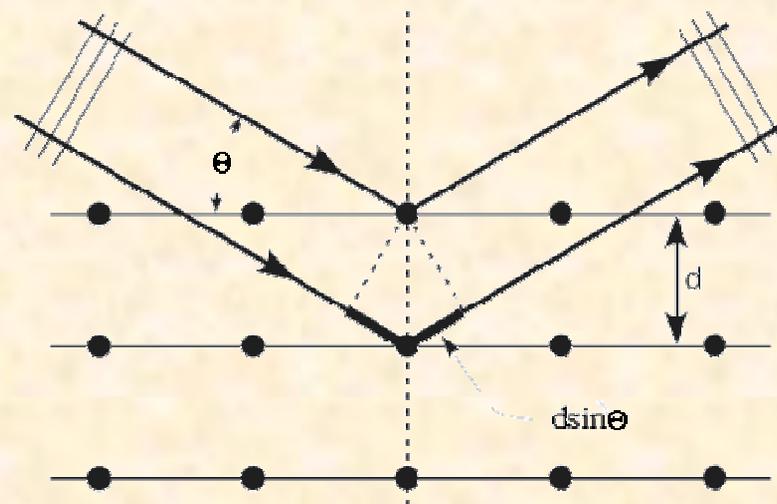
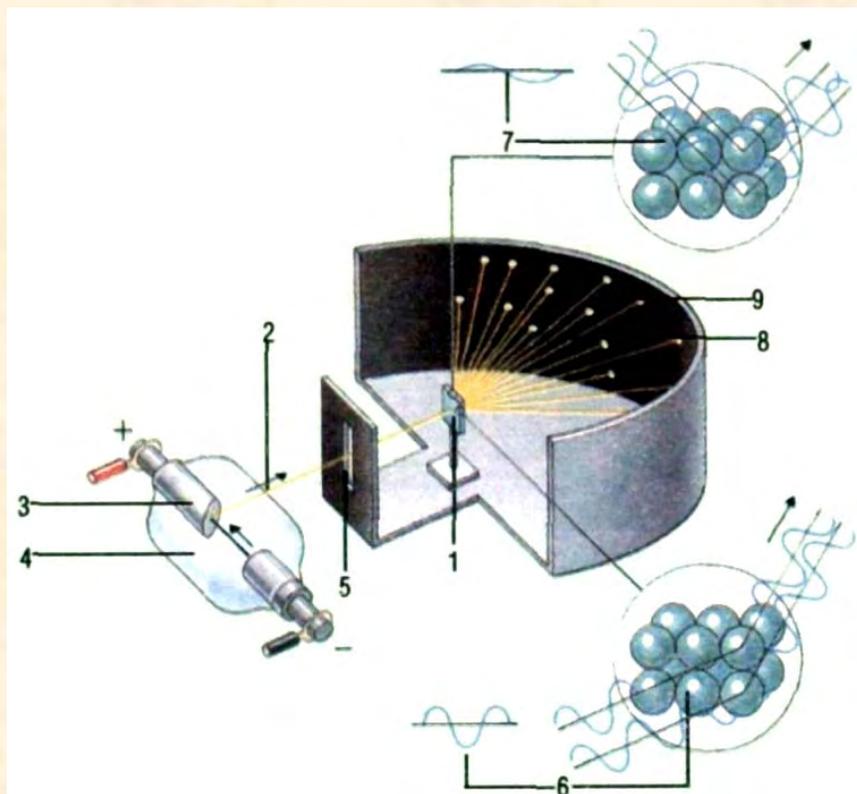
Кольцевые токи в ароматической системе наводят магнитное поле молекулы, которое вне конуса анизотропии складывается с приложенным полем, что приводит к смещению положения сигнала в слабое поле, а внутри конуса вычитается - смещение в сильное поле.



	Ar-CH ₃	RCO-CH ₃	C=C-CH ₃	RCO-H
δ	2.2-2.5	2.1-2.6	1.6-1.9	9.4-10.4

Рентгено-структурный анализ (РСА) –

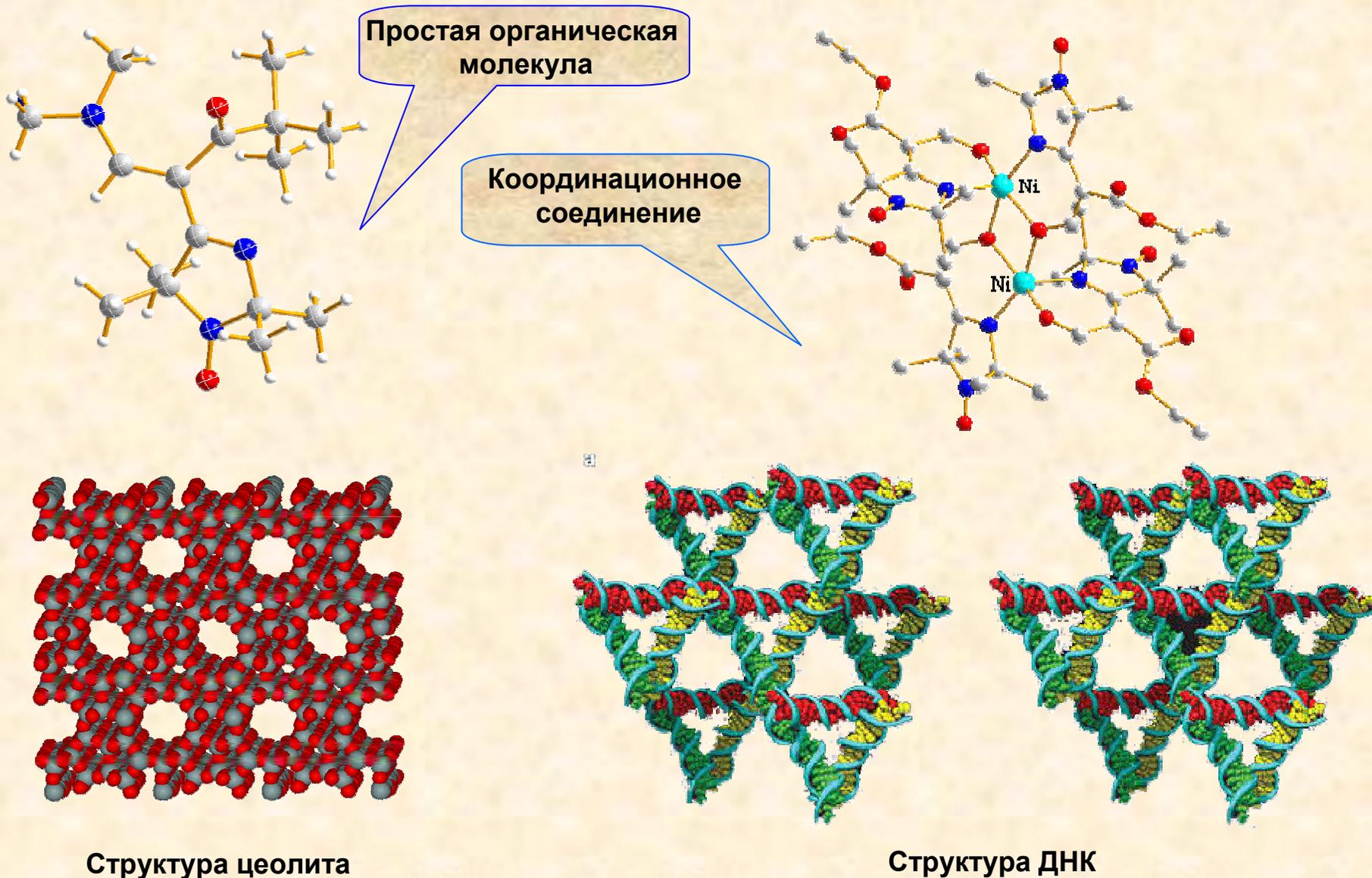
«абсолютный метод установления структуры органического соединения?»



Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке

Облучение кристаллического образца (1) рентгеновскими лучами (2). Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке вольфрамового анода (3) электронами в вакууме (4). Прорезь (5) фокусирует лучи на кристалле. Расстояние между плоскостями атомов в кристалле либо усиливает (6), либо ослабляет (7) рентгеновские лучи (дифракция). Когда луч усиливается, возникающий луч (8) создает пятно (9) (рефлекс) на датчике.

Метод РСА позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.



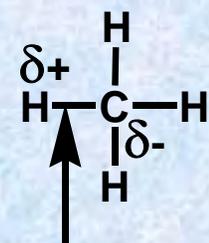
От атомов к молекулам

Химическая связь

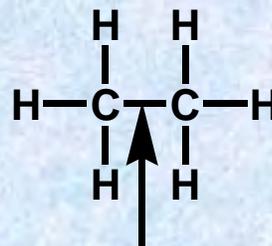
1. Ионная, разница в электроотрицательностях атомов > 1.7
2. Ион-дипольное взаимодействие (сольватация)
3. Диполь-дипольное взаимодействие (водородные связи)
4. Ковалентная связь

Необходимое (но недостаточное!) условие образования связи – наличие двух электронов (по одному от каждого атома или два от любого из атомов, образующих связь)

Неполярная ковалентная связь – только между одинаковыми атомами, все остальные ковалентные связи являются полярными



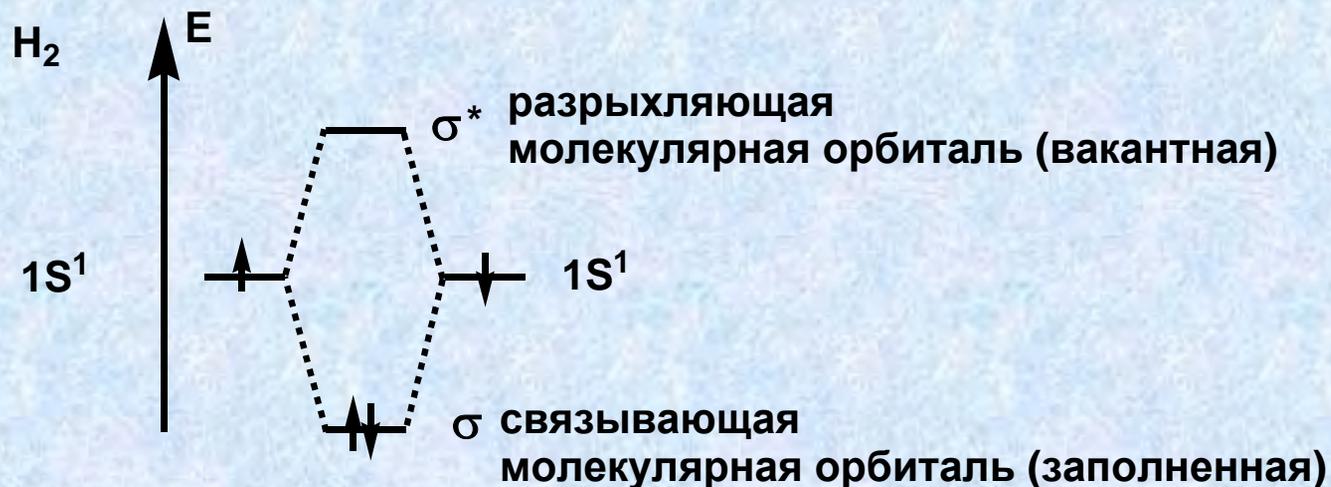
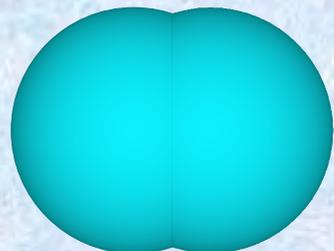
полярная
ковалентная связь



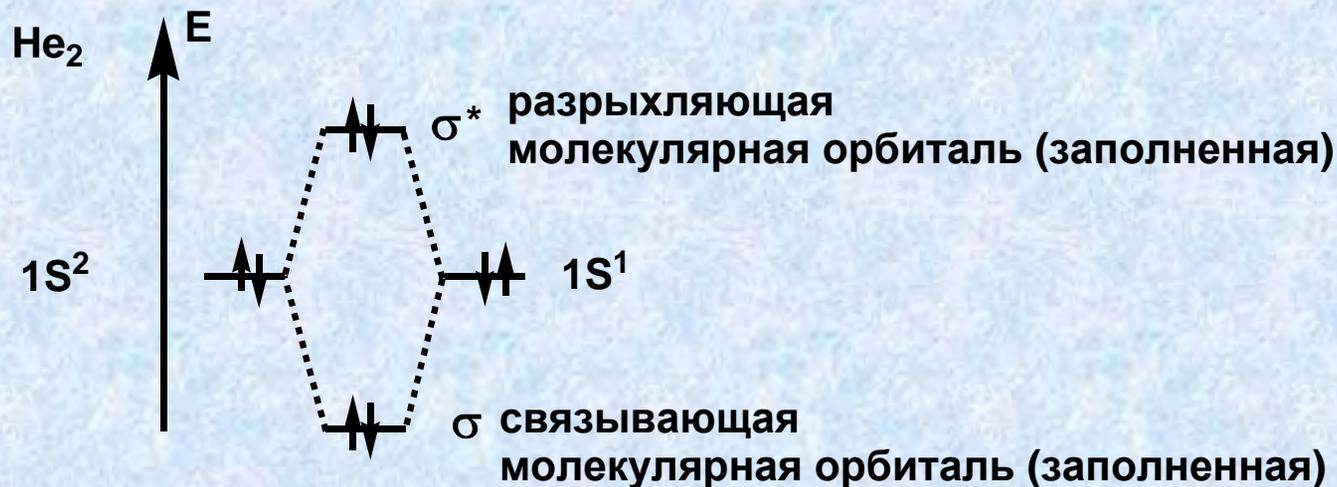
неполярная
ковалентная связь

МО ЛКАО – Молекулярная Орбиталь – Линейная Комбинация Атомных Орбиталей

Выгодность существования молекулярного водорода

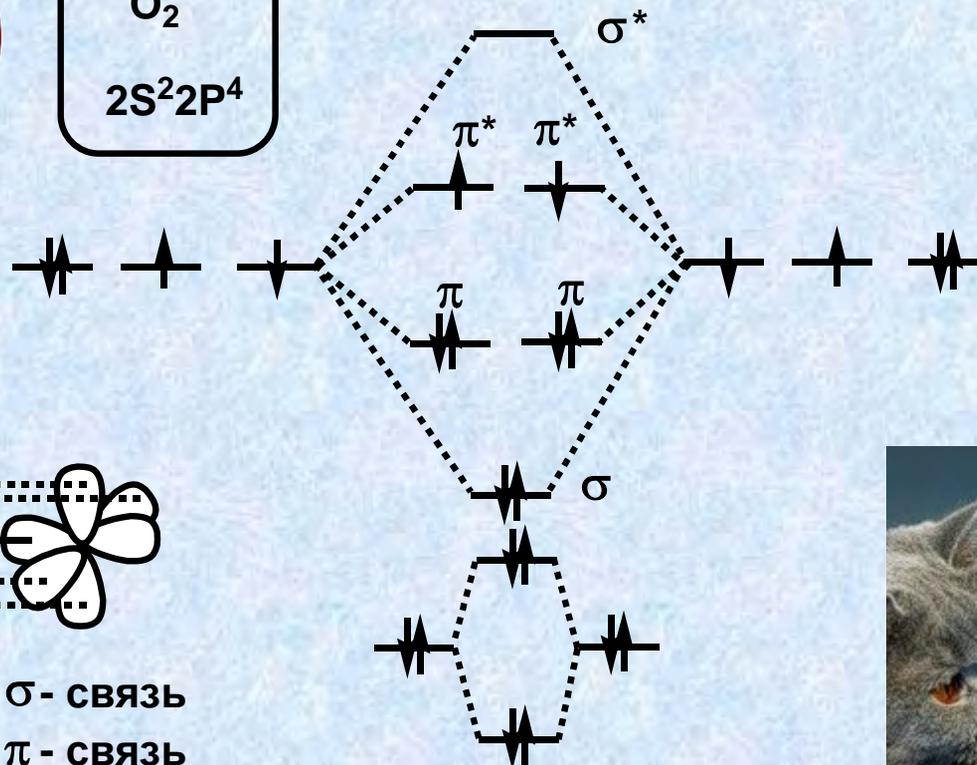
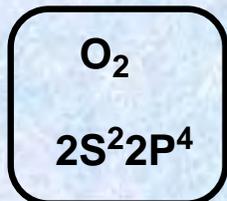
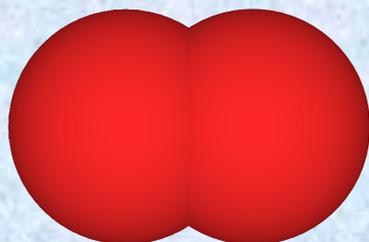


Невыгодность существования молекулярного гелия



Выигрыш энергии = 0

Строение молекулярного кислорода



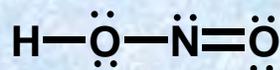
Количество молекулярных орбиталей **совпадает** с количеством образовавших их атомных орбиталей!

На энергетику молекулы влияют уровни только занятых орбиталей!

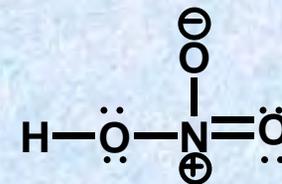


Вот они какие,
молекулы кислорода

N $2S^2 2P^3$ пять электронов



азотистая кислота



азотная кислота

Образование донорно-акцепторной (ковалентной) связи азот-кислород с использованием ДВУХ электронов (неподеленной пары электронов) атома азота

Наиболее устойчивая электронная конфигурация – октет электронов у каждого атома!

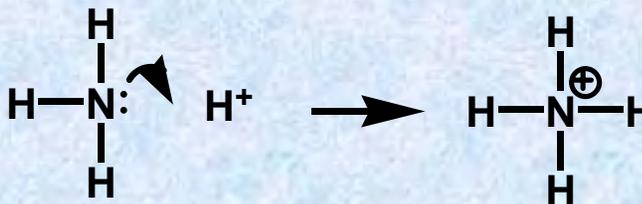
Кислоты и основания Льюиса

Кислота Льюиса – молекула (атом) способная принять пару электронов

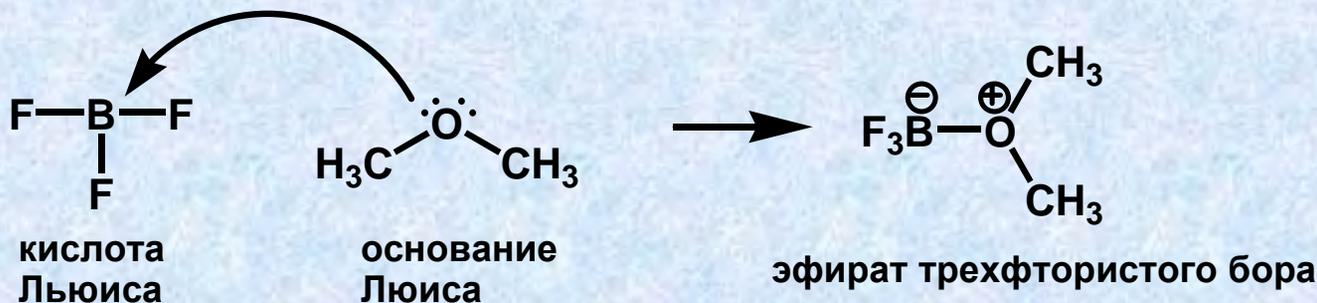
Основание Льюиса – молекула (атом) способная отдать пару электронов

Протон – кислота Льюиса

аммиак - основание
Льюиса



ион аммония

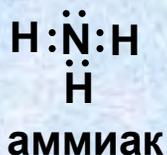


Формальный заряд $\Phi Z = n - (n^1 + n^2)$

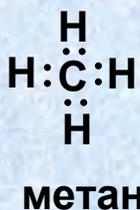
n – количество валентных электронов атома

n^1 - количество электронов, принадлежащих только этому атому

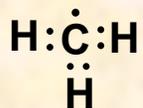
n^2 – $\frac{1}{2}$ количества электронов на связях с этим атомом



формальный заряд атома азота = $5 - (2 + 3) = 0$

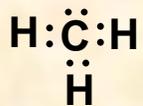


формальный заряд атома углерода = $4 - (0 + 4) = 0$



метильный радикал

формальный заряд атома углерода = $4 - (1 + 3) = 0$



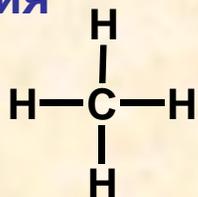
анион

формальный заряд атома углерода = $4 - (2 + 3) = 1$

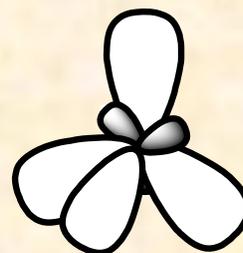
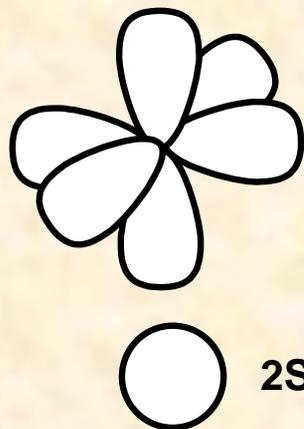
(превышение количества электронов над присущим атому означает заряд "минус")

Гибридизация

C $2S^2 2P^2$



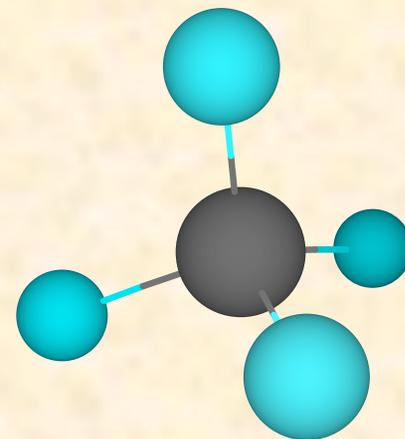
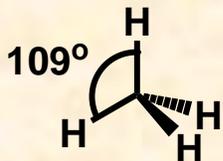
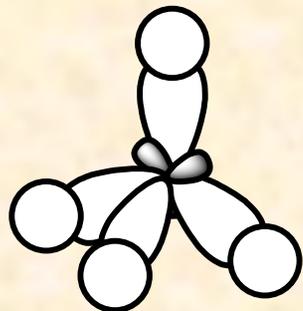
связи C-H эквивалентны!



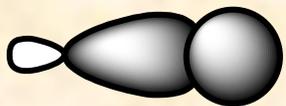
SP^3



Из четырех неэквивалентных атомных орбиталей (одной S и трех P) «образуется» ЧЕТЫРЕ эквивалентные «гибризованные» - SP^3 – гибридные орбитали.

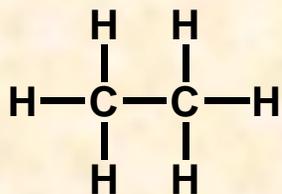


связывающие молекулярные орбитали молекулы метана

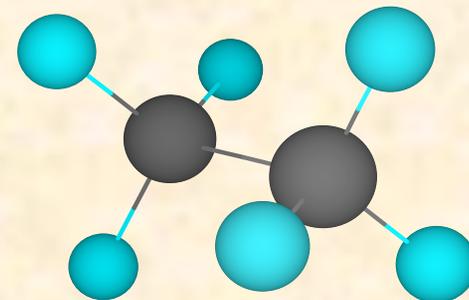
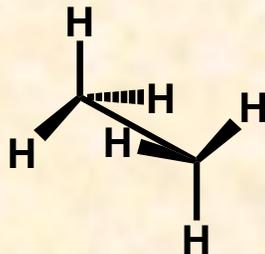


перекрывание гибридной sp^3 орбитали атома углерода и s -орбитали атома водорода приводит к образованию σ -связи

Гибридные орбитали располагаются в пространстве максимально далеко друг от друга (электростатическое отталкивание), поэтому форма молекулы метана - тетраэдр. Угол $H-C-H = 109^\circ$



этан



гибридизация атомов углерода - sp^3 , валентные углы примерно одинаковы (по 109°)

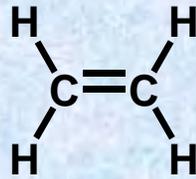


σ -связь углерод-углерод образована двумя sp^3 -гибридными орбиталями

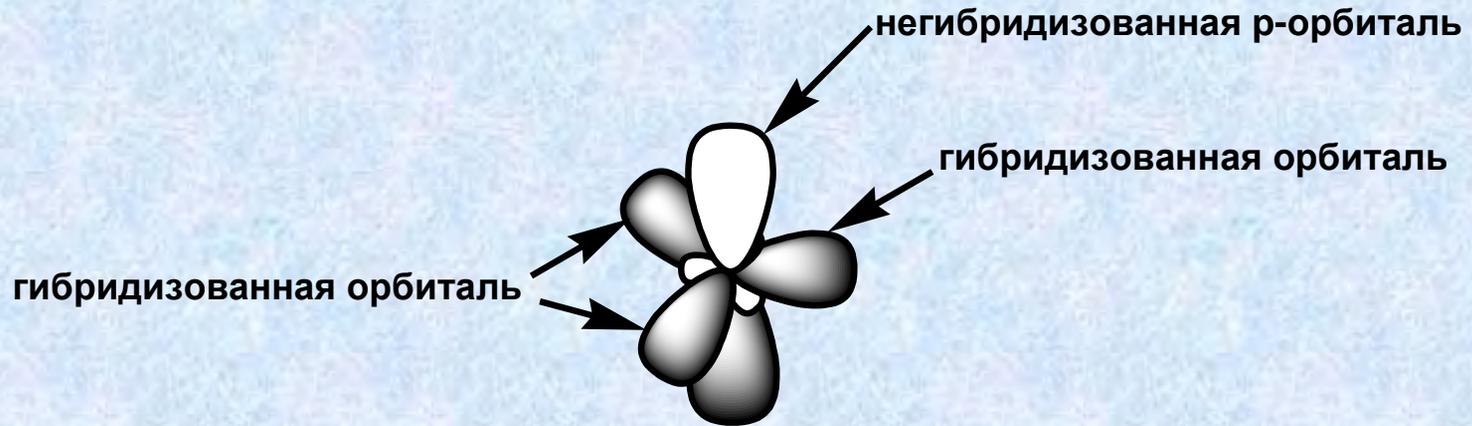
Сигма-связь (σ -связь) может быть образована в результате перекрывания двух либо s-орбиталей, либо гибридной орбитали с s-орбиталью, либо двух гибридных орбиталей таким образом, чтобы максимум плотности вероятности нахождения электронов, образующих эту связь располагался на оси, связывающей ядра атомов, связанных этой связью.

Пи-связь (π -связь) образуется в результате «бокового» перекрывания двух гибридизованных орбиталей, в результате которого максимум Плотности вероятности нахождения электронов лежит вне оси (над и под ней), соединяющей ядра атомов.

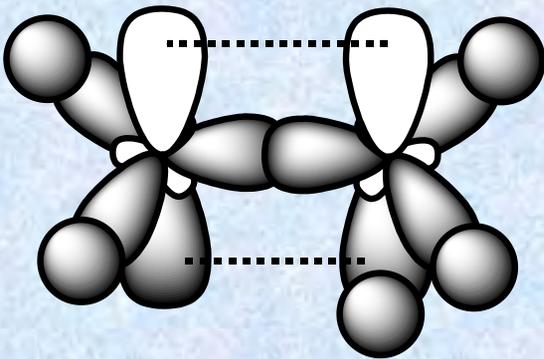
C_2H_4 - этилен



три гибризованные орбитали sp^2 и одна p-орбиталь



Гибризованные орбитали располагаются в пространстве максимально далеко друг от друга - лежат в одной плоскости, угол между ними 120° . Негибризованная p-орбиталь перпендикулярна этой плоскости.



σ -связь углерод-углерод образуется перекрыванием sp^2 -гибридных орбиталей, лежащих на одной оси.

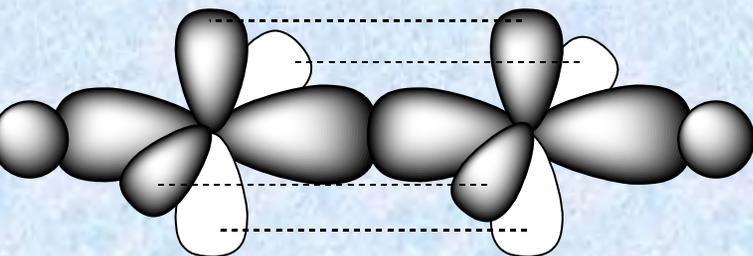
σ -связь углерод-водород образуется перекрыванием sp^2 -гибридной орбитали атома углерода и s-орбиталью атома водорода.

π -связь углерод-углерод образуется "боковым" перекрыванием p-орбиталей, лежащих в одной плоскости.

две гибридные орбитали sp и две негибридные p -орбитали



Гибридные орбитали располагаются в пространстве максимально далеко друг от друга - лежат на одной прямой и направлены в противоположные стороны (угол 180°). Негибридные p -орбитали перпендикулярны друг другу и оси, на которой лежат гибридные орбитали.



σ -связь углерод-углерод образуется перекрыванием sp -гибридных орбиталей.

σ -связь углерод-водород образуется перекрыванием sp -гибридной орбитали атома углерода и s -орбиталью атома водорода.

π -связи углерод-углерод образуется "боковым" перекрыванием p -орбиталей, лежащих в одной плоскости.

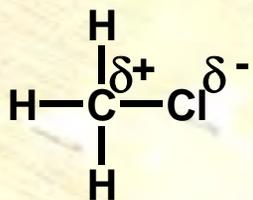
Распределение заряда в молекуле

1. Индуктивный эффект

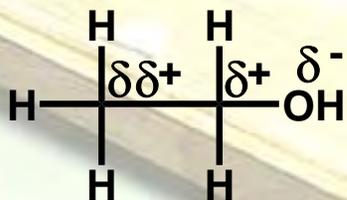
Индуктивный эффект заместителя – перераспределение электронной плотности по σ -связи вследствие различных электроотрицательностей атомов, образующих эту связь.



Более электроотрицательный атом (Б) является акцептором по индуктивному эффекту



Полярными являются связи и C-H и C-Cl, но последняя значительно более полярна вследствие высокой электроотрицательности атома хлора. Поэтому, для определения величины и знака заряда достаточно учесть только влияние одного заместителя - атома хлора.



Поскольку индуктивный эффект передается по малополяризуемым σ -связям, он быстро затухает, и помимо атома, связанного с акцепторным заместителем, в небольшой мере ощущается только на следующем углеродном атоме.



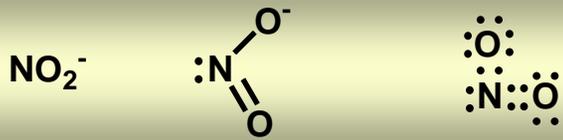
2. Мезомерный эффект, теория резонанса

Мезомерный эффект заместителя – перераспределение электронной плотности по π -связям вследствие того, что заместитель может подавать электронную плотность (сопряжение неподеленной пары с π - системой), либо размещать на себе (делокализовывать) электронную плотность с π -системы.

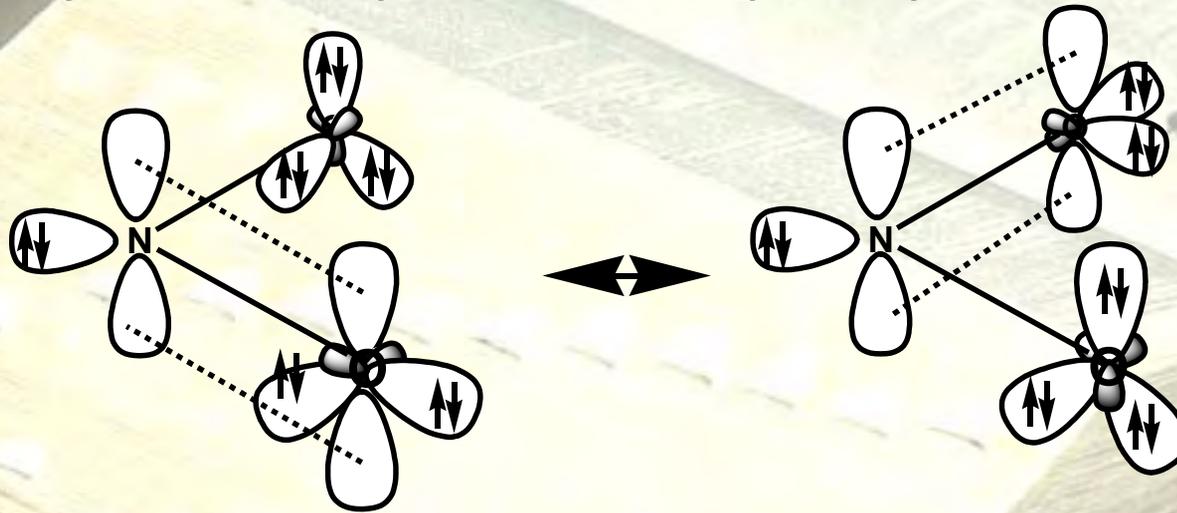
Теория (метод) резонанса – способ описания сопряженных π -систем, демонстрирующий подвижность π -электронов под действием заместителей, обладающих мезомерным эффектом.

π -Система – цепочка рядом расположенных атомов, каждый из которых имеет р-орбиталь, либо неподеленную пару электронов. Такие системы называются сопряженными.



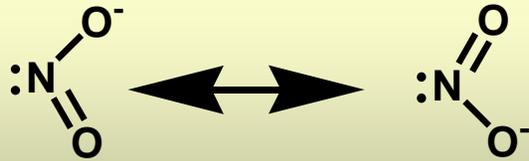


состояние гибридизации атома азота и одного из атомов кислорода - sp^2 . На втором атоме кислорода находится три неподеленных пары электронов

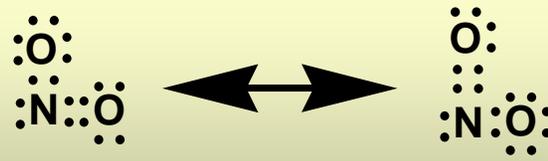


три орбитали находятся в одной плоскости - p-орбитали кратной связи и p-орбиталь, несущая пару электронов, то есть сопряжены. Вследствие этого, электроны могут занимать оба из приведенных положения - крайние (канонические, резонансные структуры)

Неподеленная пара атома азота лежит в плоскости, перпендикулярной рассматриваемой, и потому в сопряжении не участвует



резонансные структуры



резонансные структуры Льюиса

структуры отличаются только распределением электронов, являются совершенно эквивалентными, вследствие чего истинное строение молекулы может быть описано только двумя этими структурами. Отсюда вытекает эквивалентность атомов кислорода в нитрит-анионе.

Резонансными (каноническими) называются структуры, отличающиеся только локализацией электронов.

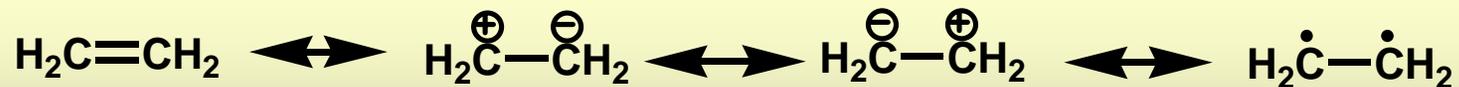
Примеры

символ, обозначающий,
что структуры,
соединенные им,
являются резонансными



резонансные структуры diazometana

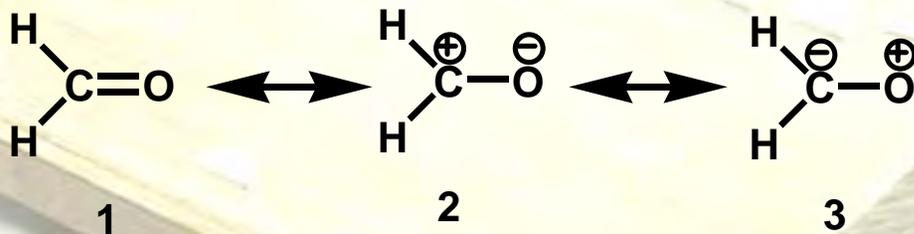




возможные (но неравнозначные!) резонансные структуры этилена

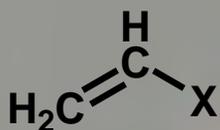
Критерии значимости резонансных структур

1. Наименьшее количество неспаренных электронов
2. Минимальное разделение заряда (и по величине, и по расстоянию)
3. Наличие октета электронов на каждом атоме
4. Отрицательный заряд на более электроотрицательном атоме

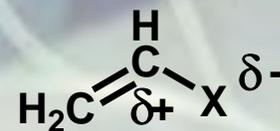


Значимость структур: 1 > 2 >> 3

Структура 2 показывает наличие небольшого положительного заряда на атоме углерода, что находится в соответствии с большей электроотрицательностью атома кислорода по сравнению с атомом углерода



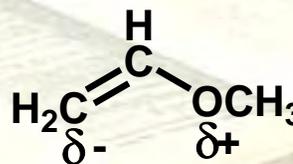
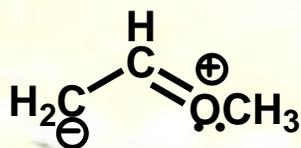
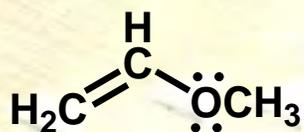
X - донор или акцептор?



X = O, N, S, P, Cl, Br, F, I - акцепторы по индуктивному эффекту

НО!

X = OCH₃

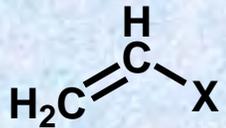


результат сопряжения неподеленной пары электронов на атоме кислорода с π -связью!

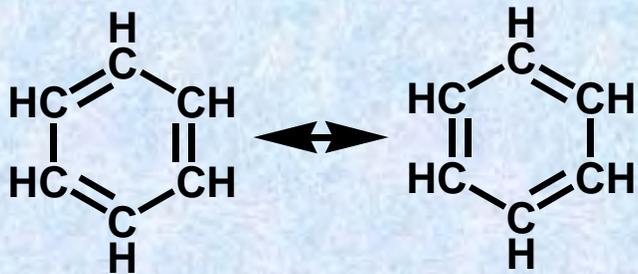
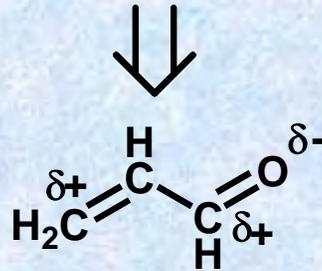
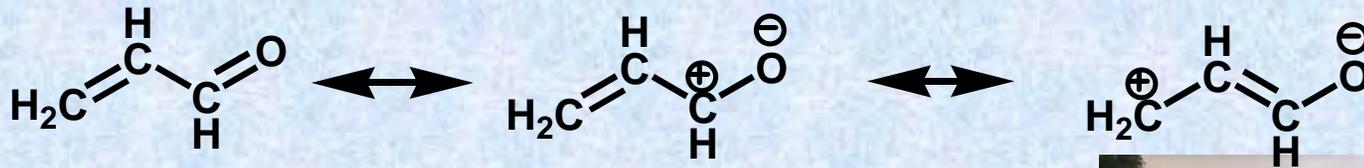
распределение заряда в молекуле

Выводы:

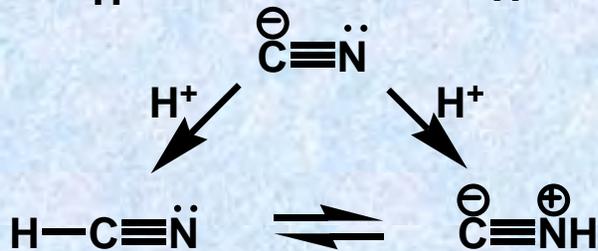
1. Атом кислорода (также как и любой другой атом, имеющий неподеленные пары электронов!) является донором по мезомерному эффекту.
2. Мезомерный эффект оказывает значительно большее влияние на распределение заряда в молекуле потому, что влияет на сравнительно более подвижные π -электроны.



$\text{X} = \text{CHO}$ - акцептор как по индуктивному, так и по мезомерному эффекту



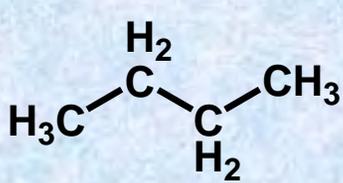
резонансные структуры



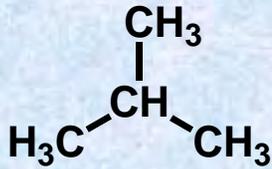
не резонансные структуры - изомеры

Изомерия

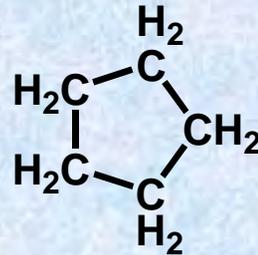
Изомеры – соединения имеющие одинаковый элементный состав (брутто-формулу) и отличающиеся последовательностью соединения атомов (структурные изомеры).



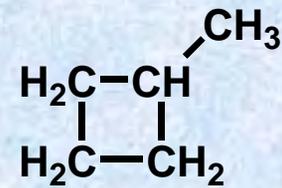
бутан



и изобутан



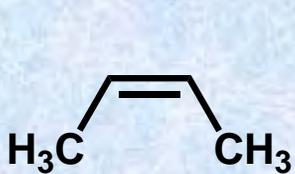
циклопентан



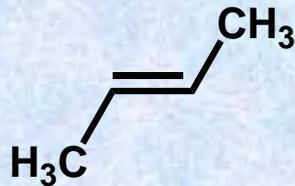
и

метилциклобутан

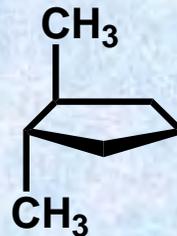
Пространственные (геометрические) изомеры – имеют одинаковый порядок связей в молекуле и отличаются расположением атомов (групп) в пространстве



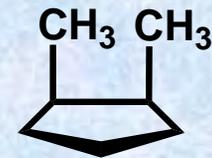
цис-бутен-2



транс-бутен-2



транс-1,2-диметил-
циклопентан



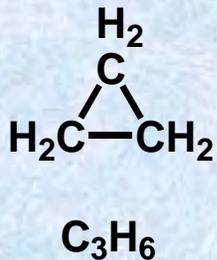
цис-1,2-диметил-
циклопентан

Гомологи

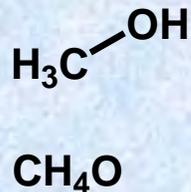
–соединения, брутто-формула которых отличается на «гомологическую разницу» - $(\text{CH}_2)_n$ и которые обладают одинаковыми существенными структурными признаками.



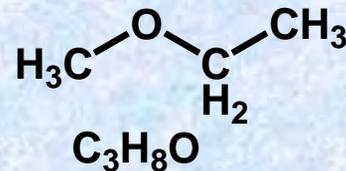
гомологи



не гомологи (циклоалкан и алкен - разные классы соединений)



гомологи (спирты)

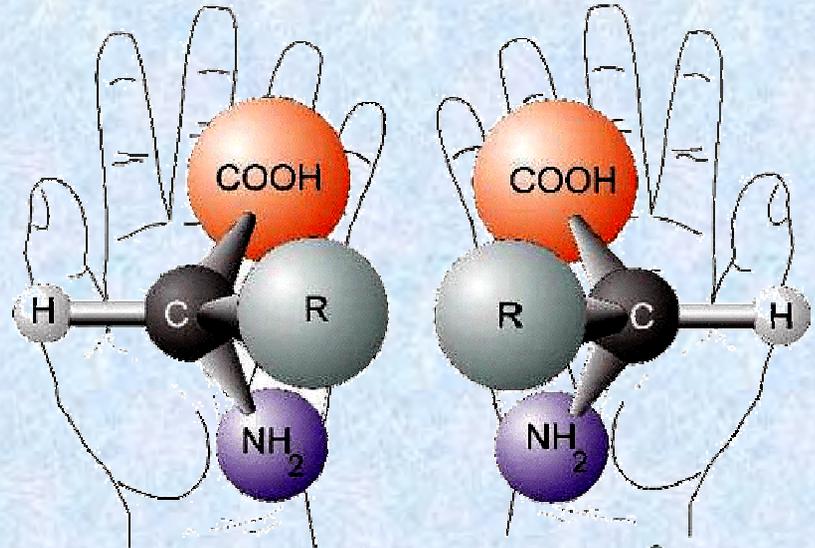


не гомолог (простой эфир)

Оптическая изомерия

Энантимеры – молекулы, являющиеся зеркальными антиподами, несовпадающие друг с другом

По физическим свойствам энантимеры не отличаются друг от друга ничем, кроме направления вращения плоскости поляризованного света.



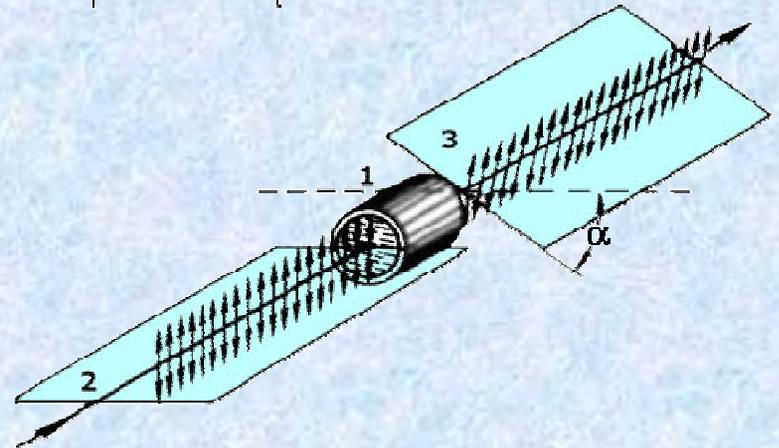
поляриметр

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{L \cdot C}$$

L - длина кюветы

C - концентрация г/100 мл

α - наблюдаемый угол вращения



Хиральность

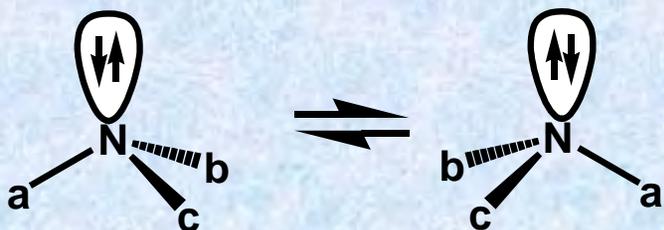
Молекула является хиральной, если не совпадает со своим зеркальным изображением. Необходимое условие наличия хиральности – отсутствие плоскости симметрии.

Наиболее частая причина хиральности молекулы – наличие асимметрического центра – атома в состоянии гибридизации sp^3 , несущего четыре различных заместителя.



Z = углерод, азот, фосфор, сера и др.

неподеленная пара электронов как один из заместителей может обеспечить хиральность, но, как правило, не обеспечивает существование индивидуальных энантиомеров вследствие легкого взаимопревращения последних (инверсия)



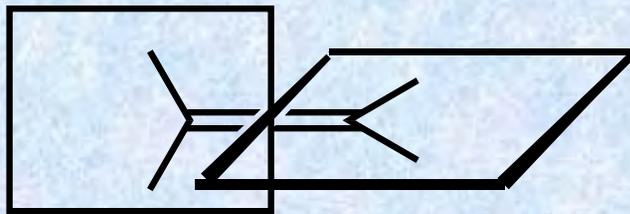
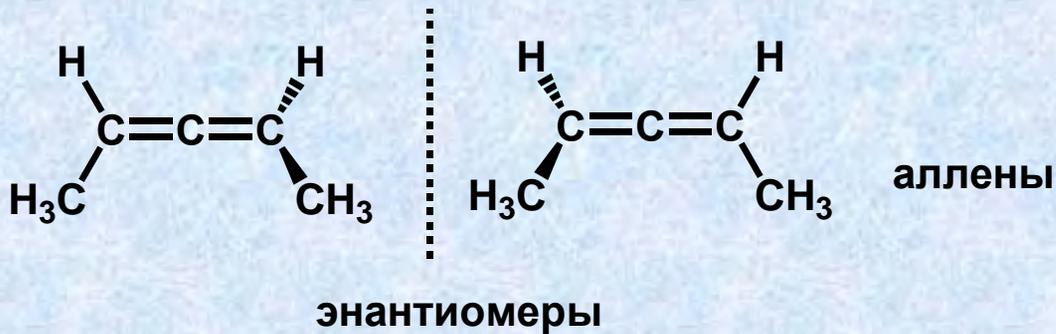
конфигурационно-неустойчивые энантиомеры



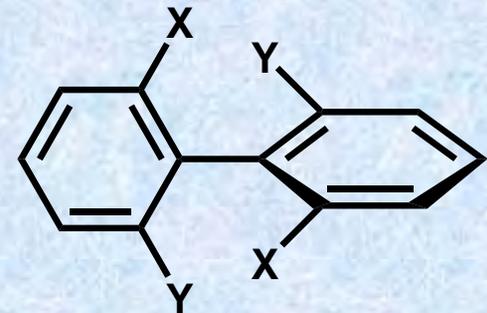
Смесь энантиомеров 1:1 – рацемат.

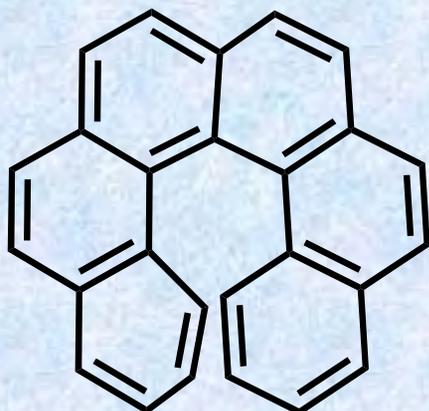
Преобразование энантиомера в смесь энантиомеров – рацемизация.

Диссимметрия молекулы (хиральность) может возникать и при отсутствии асимметрических центров

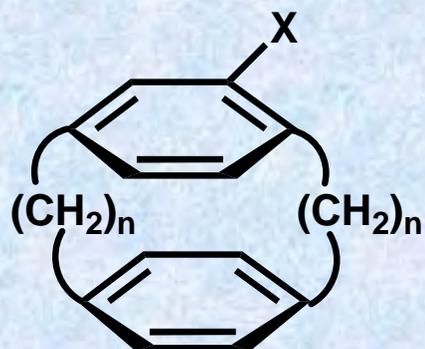


X, Y - объемные заместители, затрудняющие вращение бензольных колец друг относительно друга, и не позволяющие планарное размещение этих колец

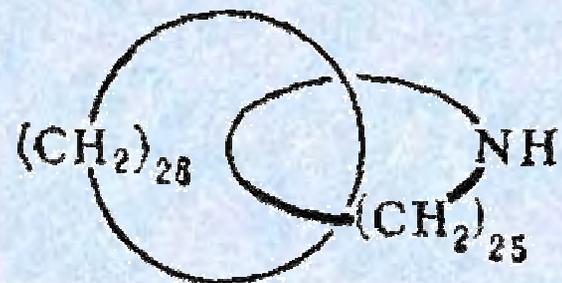




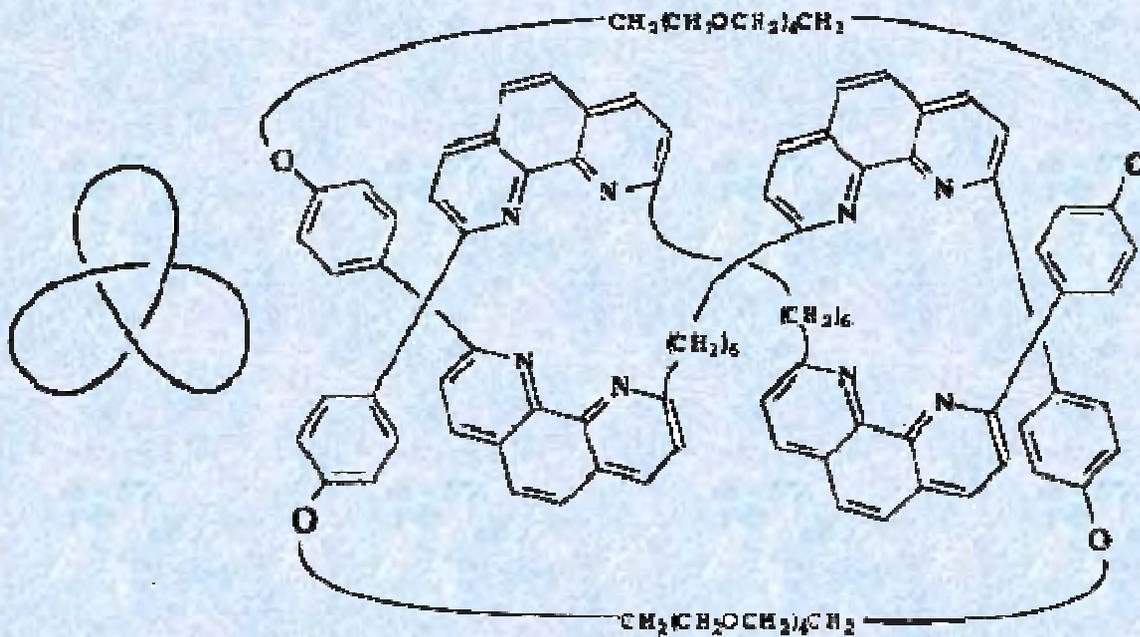
коронен



парациклофаны

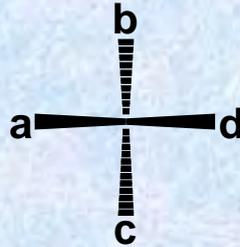
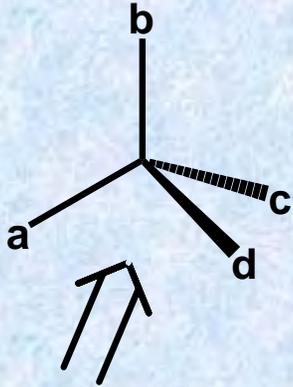


катенан

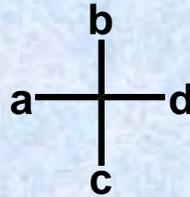


узел

Проекция Фишера



таких изображений возможно
12 для одного энантиомера!

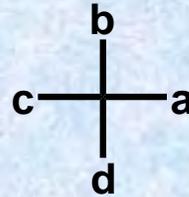
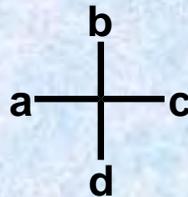


проекция Фишера

перестановка двух заместителей =
переход к другому энантиомеру

поворот на 90° = переход к другому
энантиомеру

поворот на 180° = тот же самый
энантиомер



энантиомеры

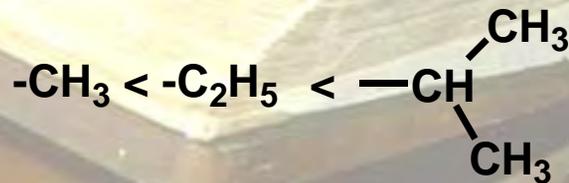
Абсолютная конфигурация

Правила старшинства заместителей Кана-Прелога-Ингольда

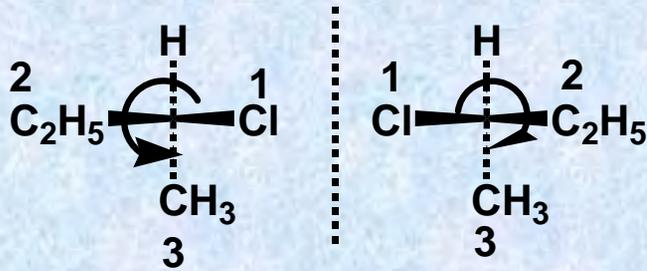
1. Атомный номер
2. Атомная масса
3. Если у ближайшего атома показатели совпадают, то смотрят на следующий
4. Кратные связи



H < D < C < N < O и т.д.



энантиомеры



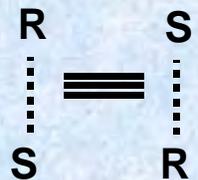
S-изомер

R-изомер

2-хлорбутан

смотрим на молекулу по связи С-младший заместитель так, чтобы заместитель был дальше от нас.
Если старшинство заместителей уменьшается по часовой стрелке, то этот энантиомер называется R, если против - S.

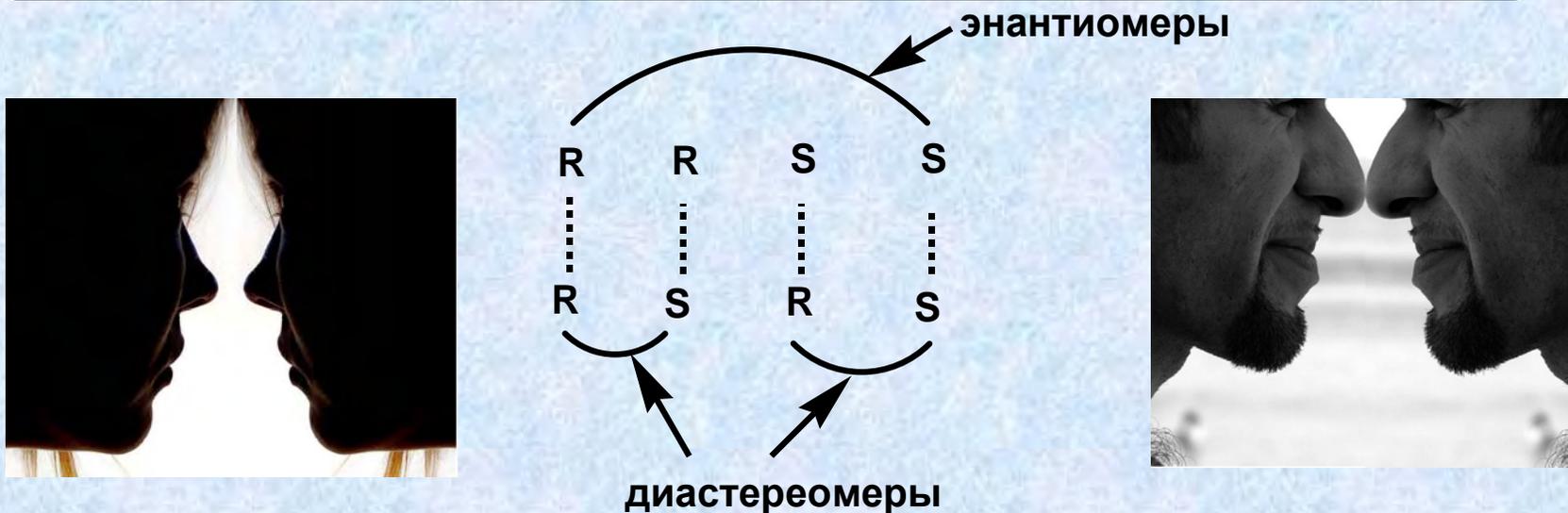
Если в молекуле два асимметрических центра, причем они одинаковы, то возможны четыре комбинации:



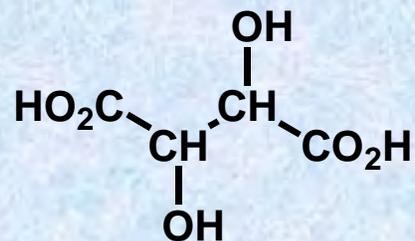
в случае одинаковых центров, то есть эта молекула совпадает со своим зеркальным отображением

мезоформа

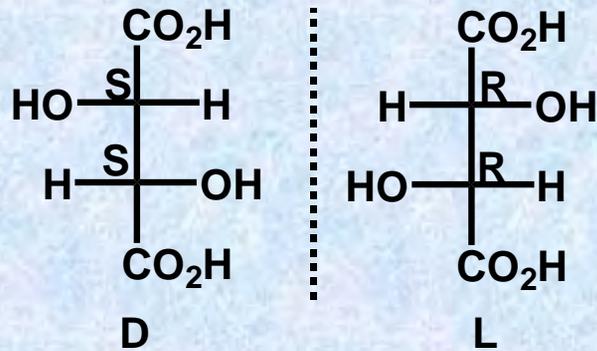
Мезоформа – молекула, имеющая более одного асимметрического центра и плоскость симметрии; ахиральна, оптически неактивна



Диастереомеры – оптические изомеры, не являющиеся зеркальным изображением друг друга



винная кислота



энантиомеры

Существуют:

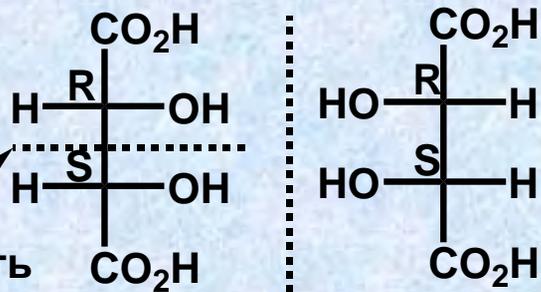
D-винная кислота

L-винная кислота

мезовинная кислота

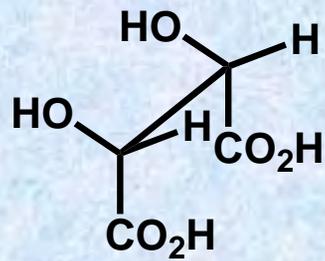
виноградная кислота

(d,l-рацемическая модификация)

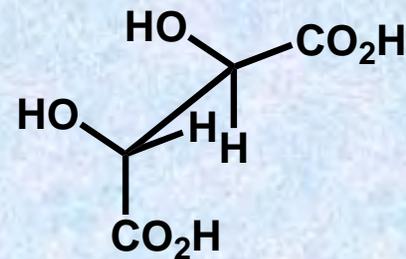


мезоформа

Проекция типа "козлы"

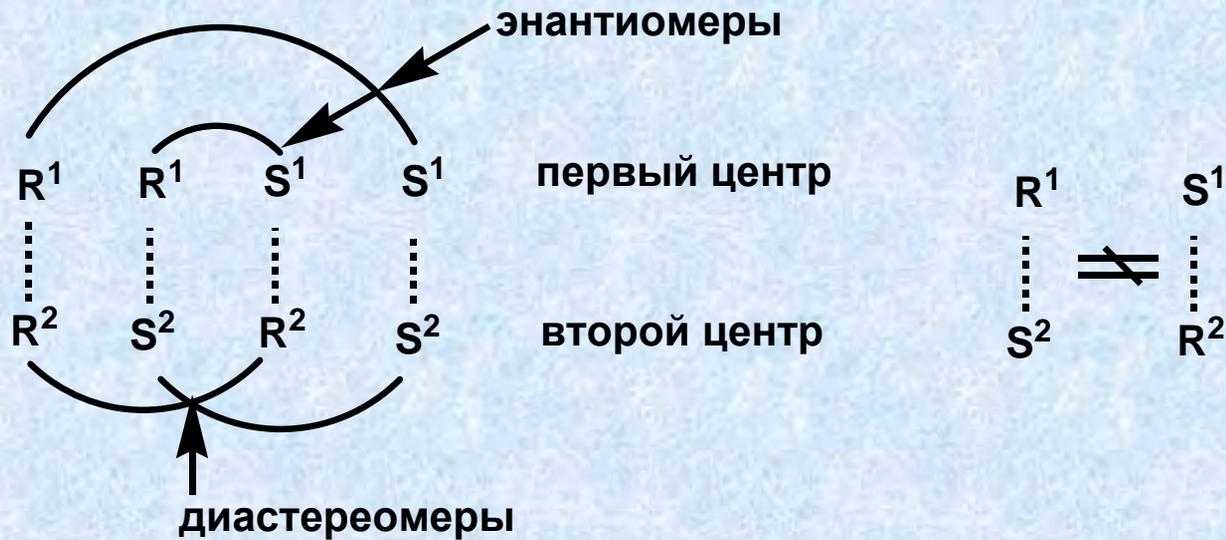


мезовинная кислота

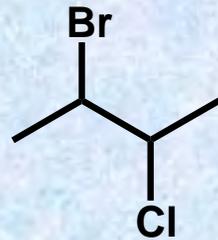


L-винная кислота

Молекула с двумя разными асимметрическими центрами, также возможно четыре комбинации:

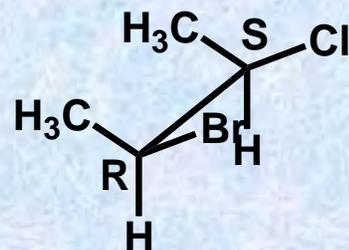
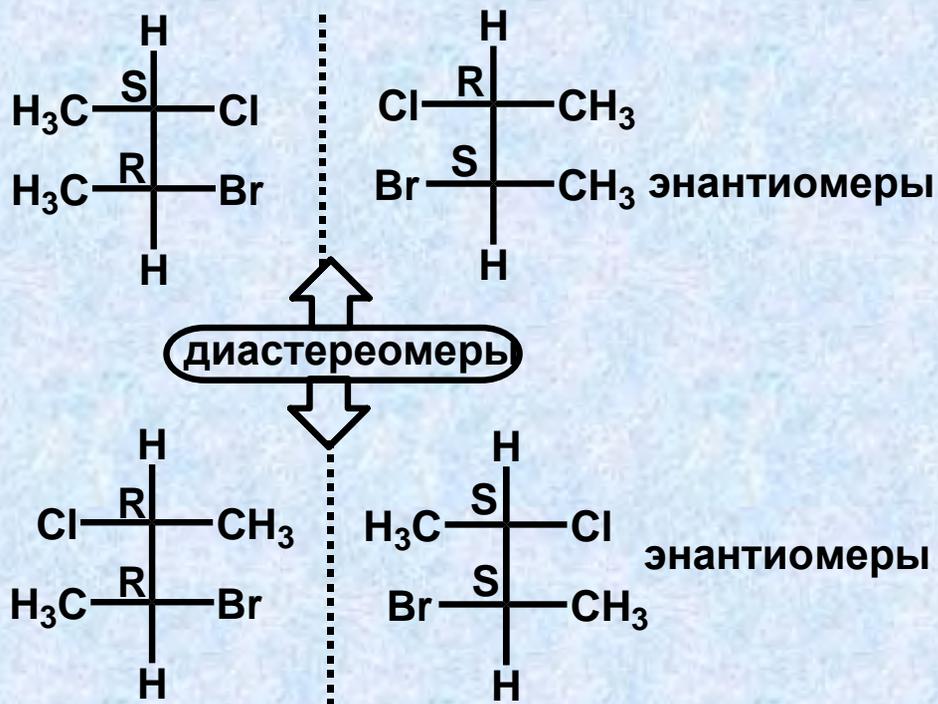


Существует две диастереомерных пары, состоящих из энантиомеров – всего четыре оптических изомера

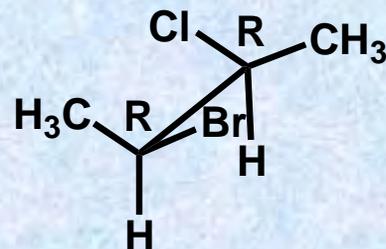


2-бром-3-хлорбутан

Проекция типа "козлы"



эритро-форма (одинаковые заместители заслоняют друг друга)

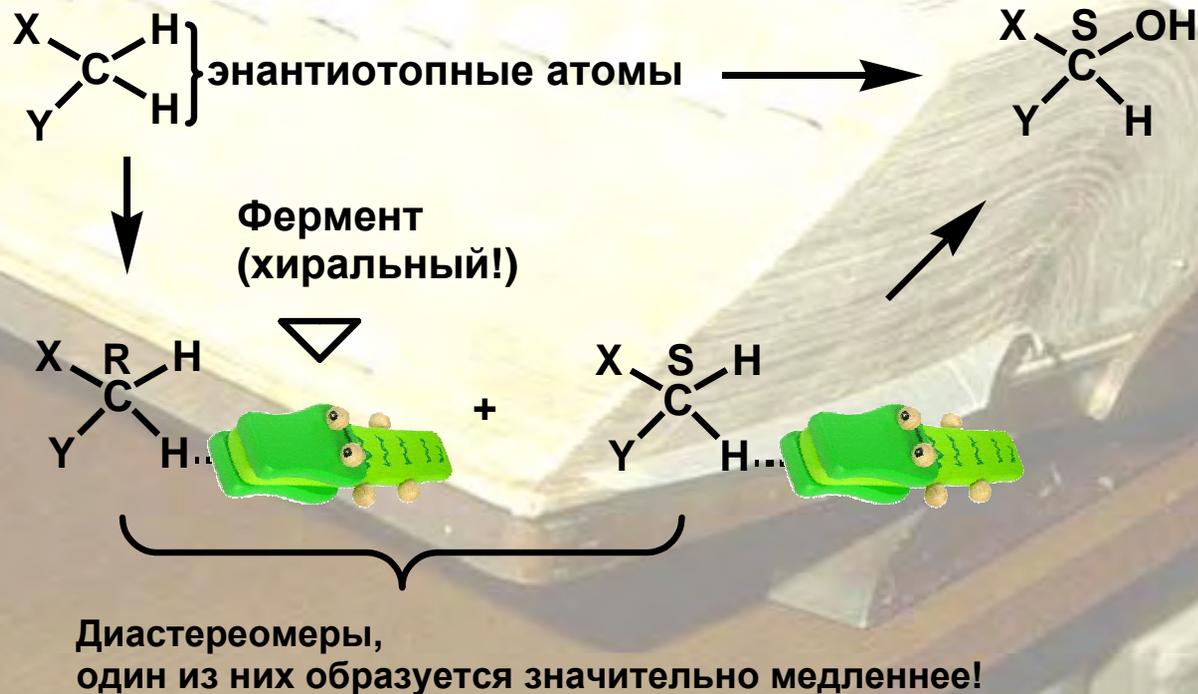


трео-форма (одинаковые заместители не заслоняют друг друга)

При наличии n асимметрических центров различной природы может существовать 2^n оптических изомеров.

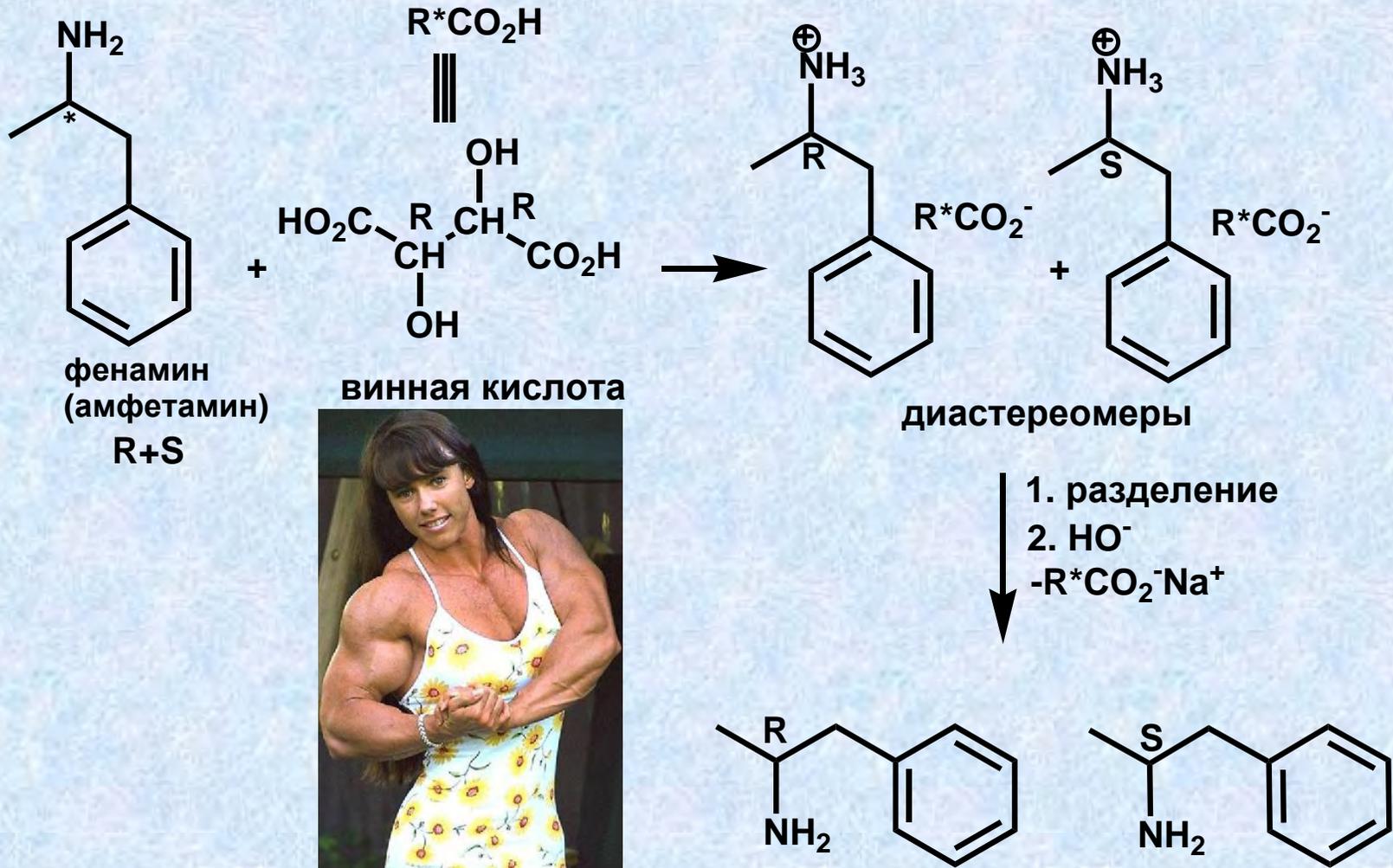
- Энантиомеры отличаются по физическим свойствам только характером взаимодействия с хиральным воздействием (направление вращения плоскости поляризованного света, взаимодействие с хиральным окружением (например растворителем или сорбентом). Все остальные свойства у них одинаковы (температура кипения, плавления, растворимость и др.
- Разница в химическом поведении энантиомеров проявляется только в реакциях с хиральными же реагентами или в хиральной среде (растворителе).
- Дистереомеры различаются по физико-химическим свойствам (температуры плавления, растворимость, теплоты образования, реакционная способность).

Прохиральность

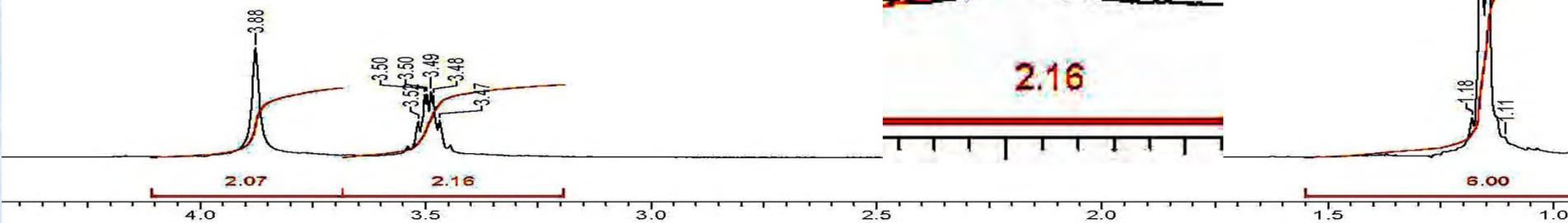
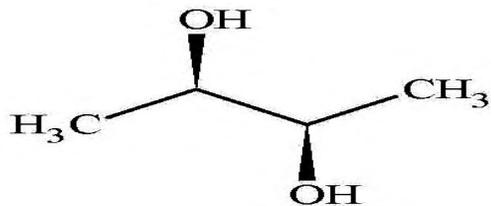


Разделение энантиомеров

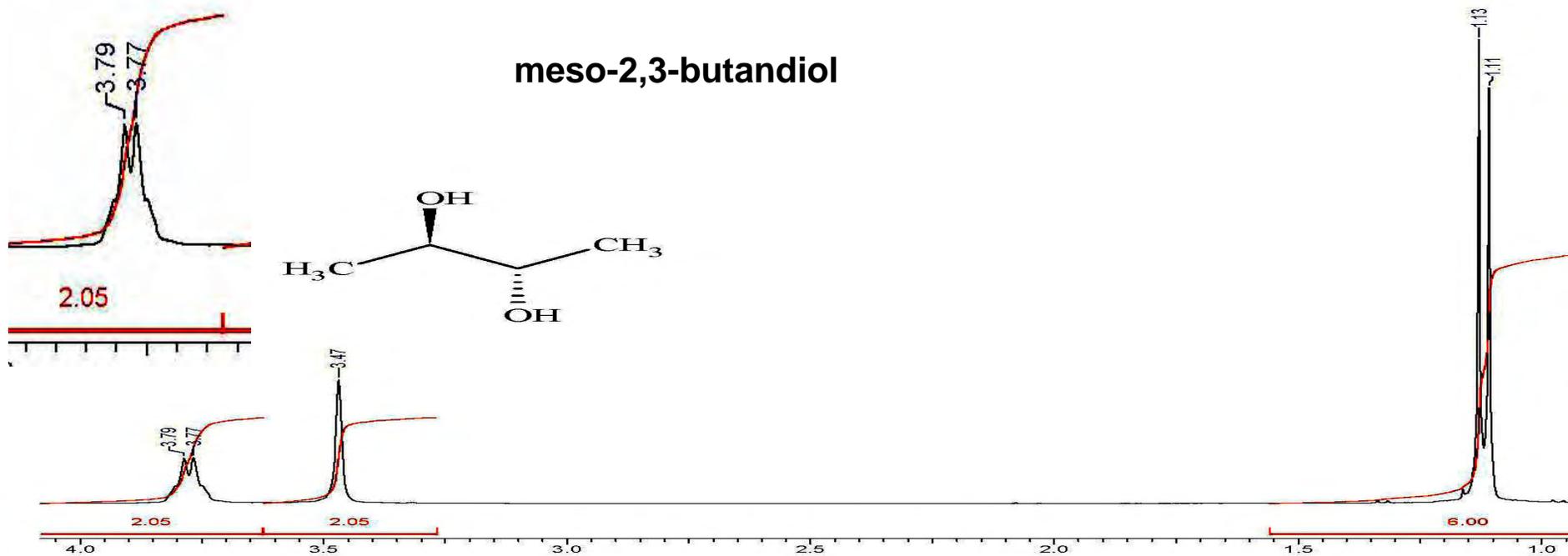
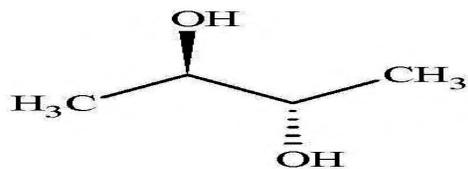
1. Хроматография на хиральном сорбенте.
2. Перекристаллизация из хирального растворителя
3. Микробиологическое разделение
4. Превращение рацемата в смесь диастереомеров

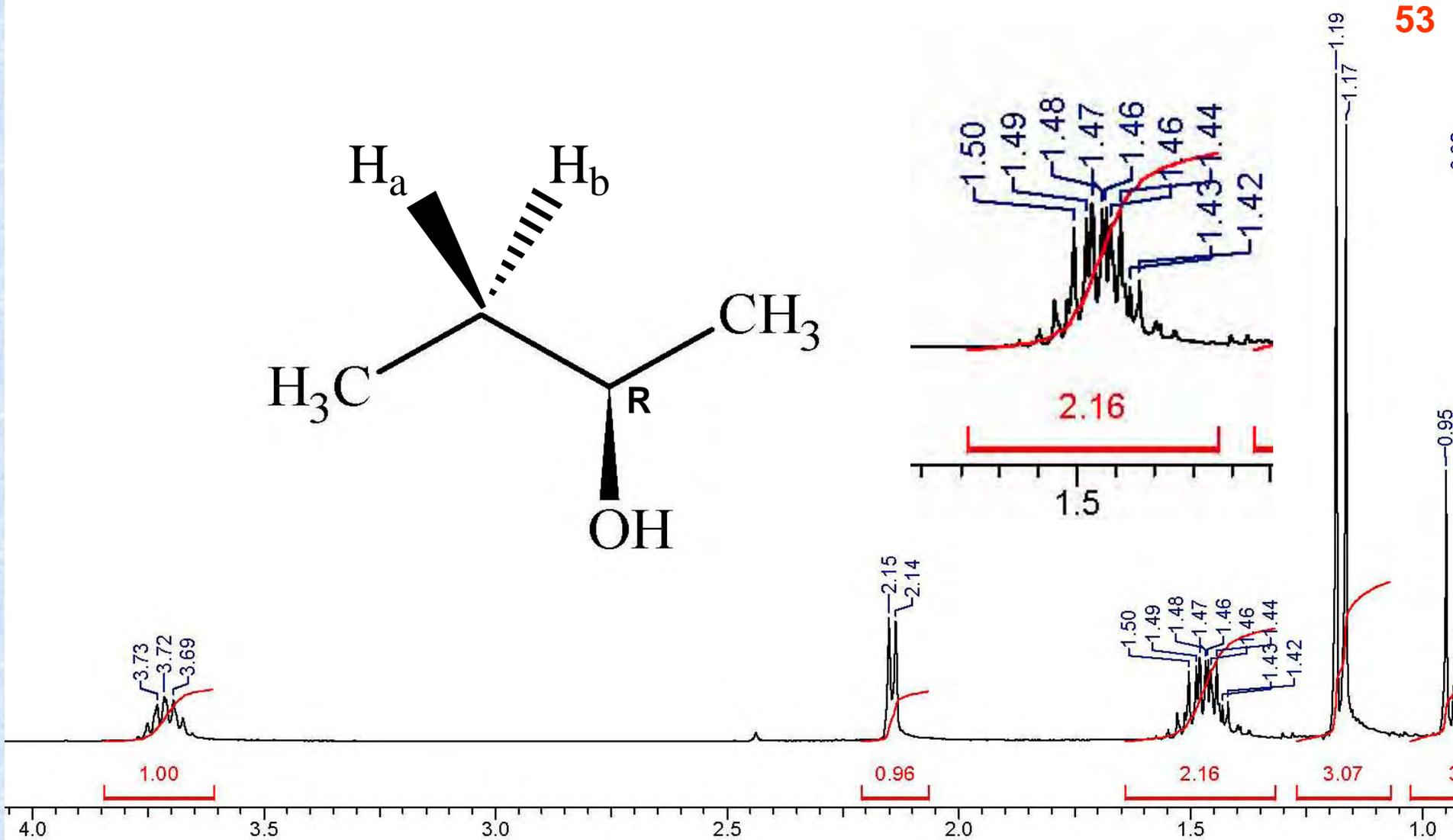


D,L-2,3-butandiol



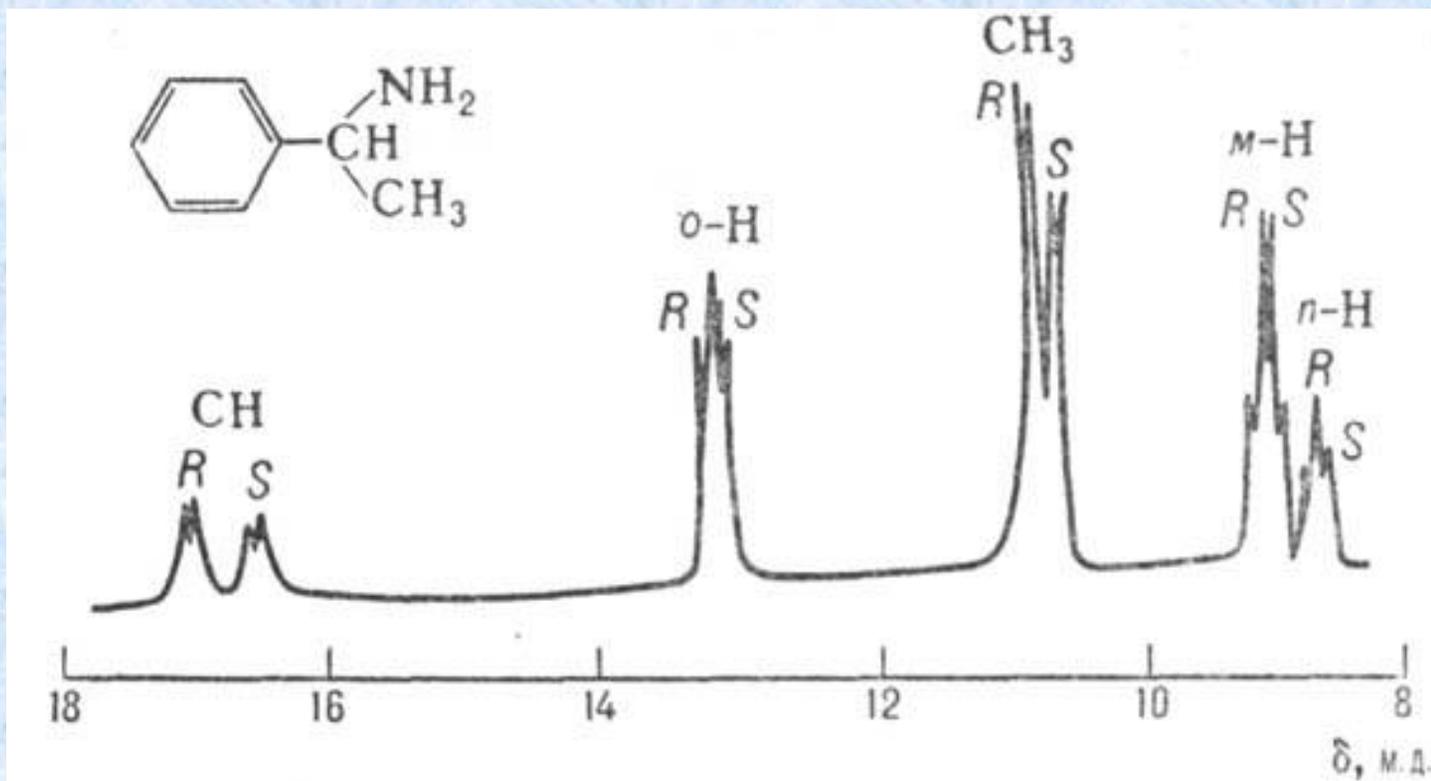
meso-2,3-butandiol



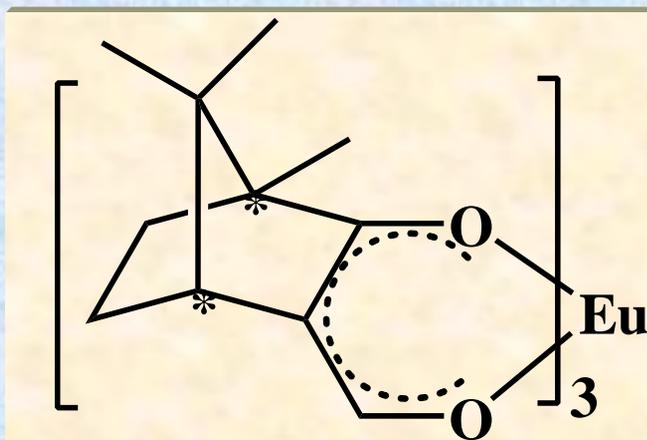


Диастереотопные протоны (указаны) являются магнитно неэквивалентны

Парамагнитные реагенты сдвига («шифт-реагенты»)



Спектр ¹H ЯМР смеси энантиомеров с добавкой хирального шифт-реагента



Алканы

Брутто-формула C_nH_{2n+2} . Состояние гибридизации всех атомов углерода – sp^3 .

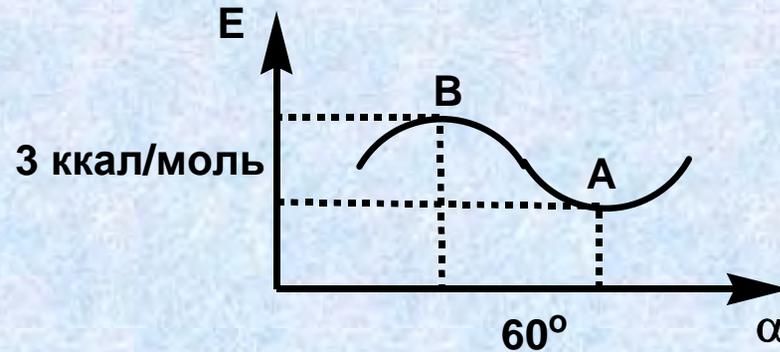
Источники:

Природный газ ~ 75% метан, 15% этан, 5% пропан

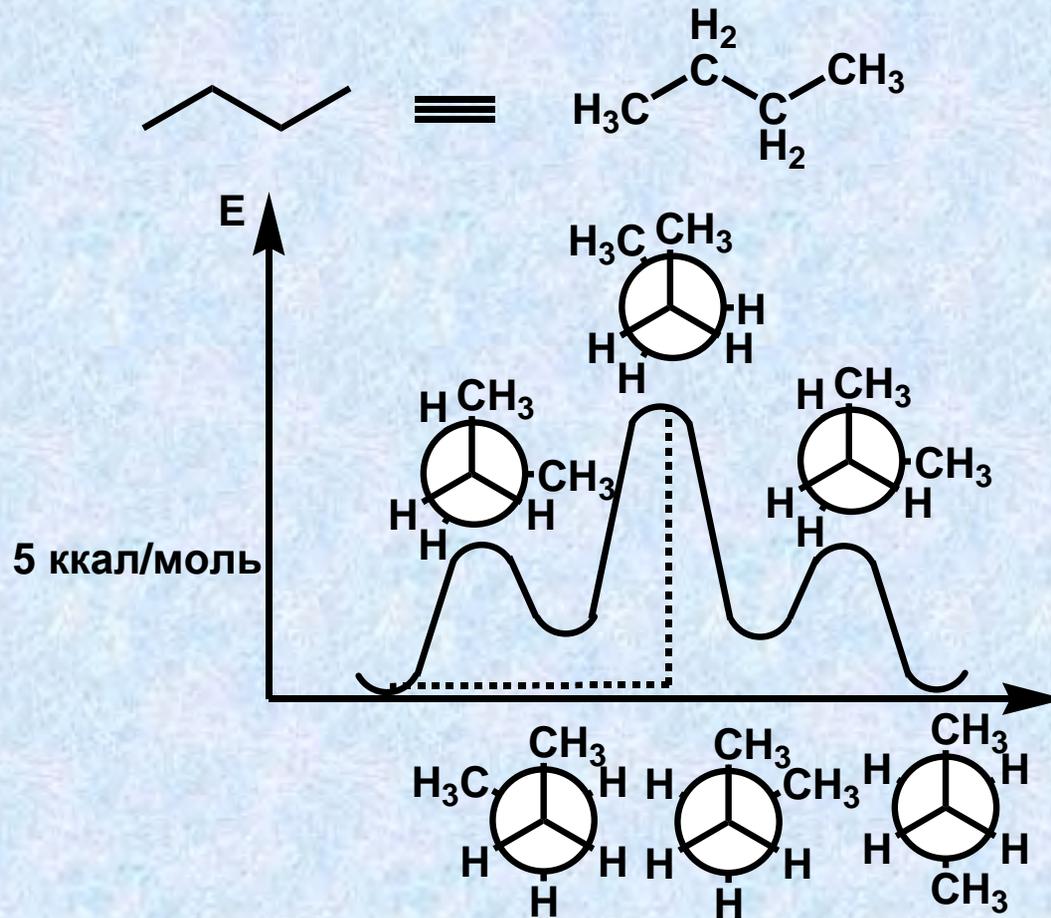
Нефть

Озокерит (церезин)

Проекции Ньюмена



Конформации бутана

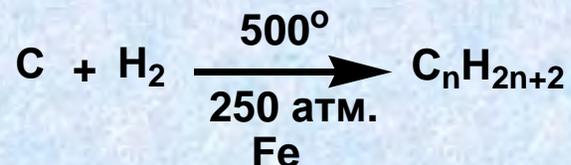


Методы синтеза алканов

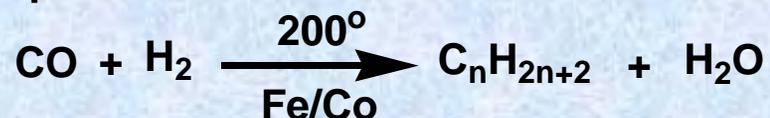
а. промышленные

1. Ректификация газа и нефти

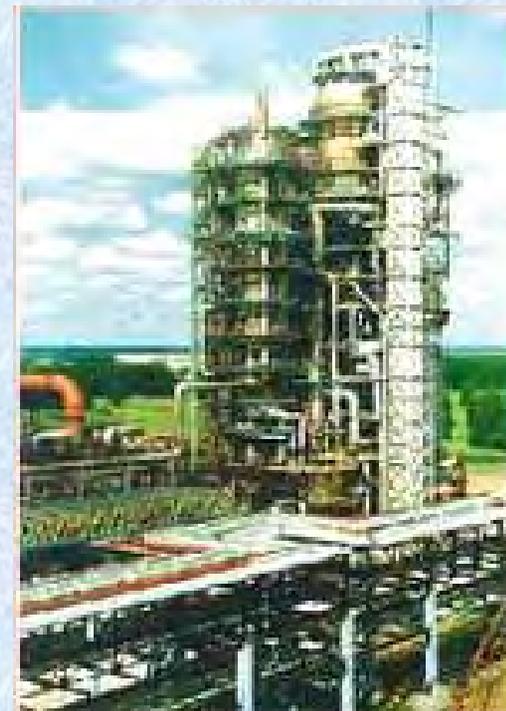
2. Синтетический бензин, газификация угля



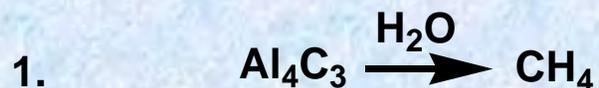
3. Синтез Тропша



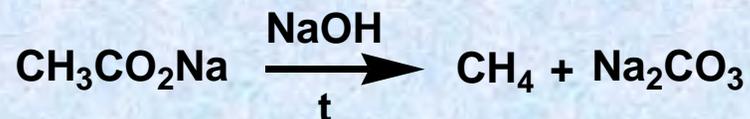
4. Крекинг нефти



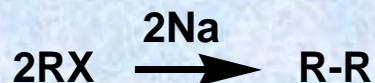
Лабораторные методы синтеза алканов



2. Декарбоксилирование



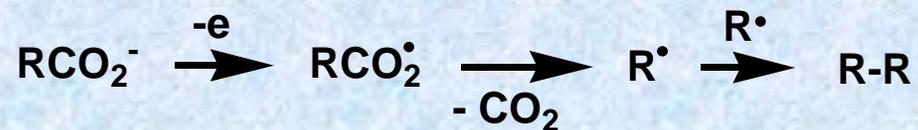
3. Реакция Вюрца



$\text{X} = \text{I}, \text{Br} > \text{Cl}$ **R - первичный алкил > вторичный алкил, но не третичный!**

4. Электрохимический синтез Кольбе

анод



5. Восстановление



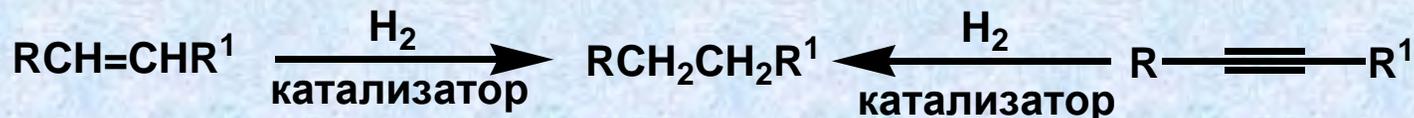
X = галоген, OH, OR

7. Гидролиз реактивов Гриньяра



X = I, Br, Cl

8. Гидрирование алкенов, алкинов



катализатор = Pt, Pd, Ni-Ренея

9. Диалкилкупраты лития



X = I, Br, Cl

R = алкил R' = алкил (первичный или вторичный), винил

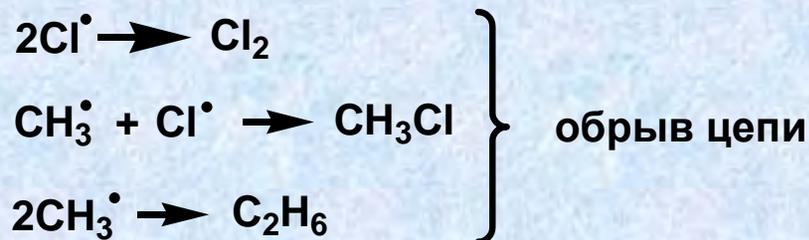
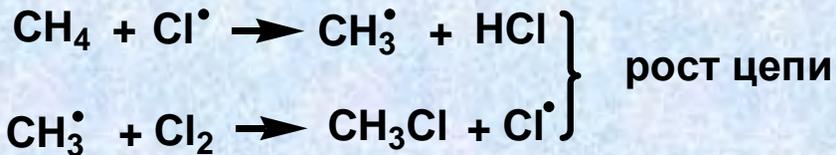
Свойства алканов ← Неполярные связи – инертность,
возможность протекания только радикальных
реакций

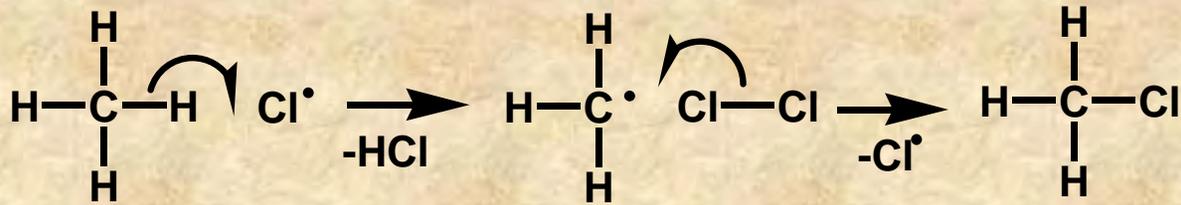


1. Горение



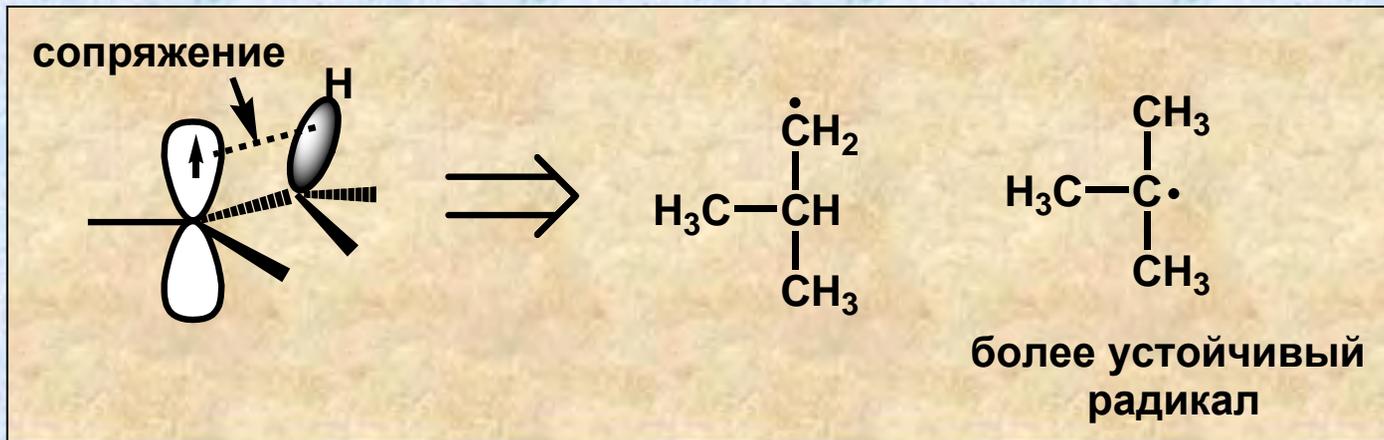
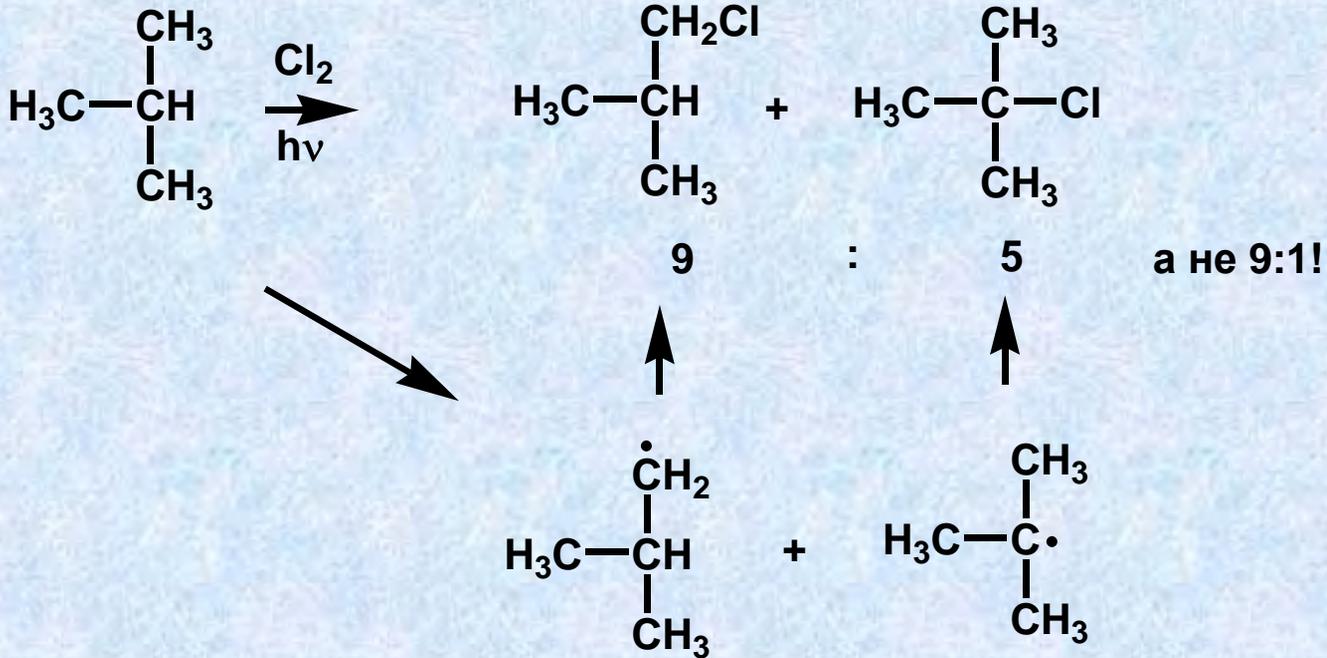
2. Галогенирование



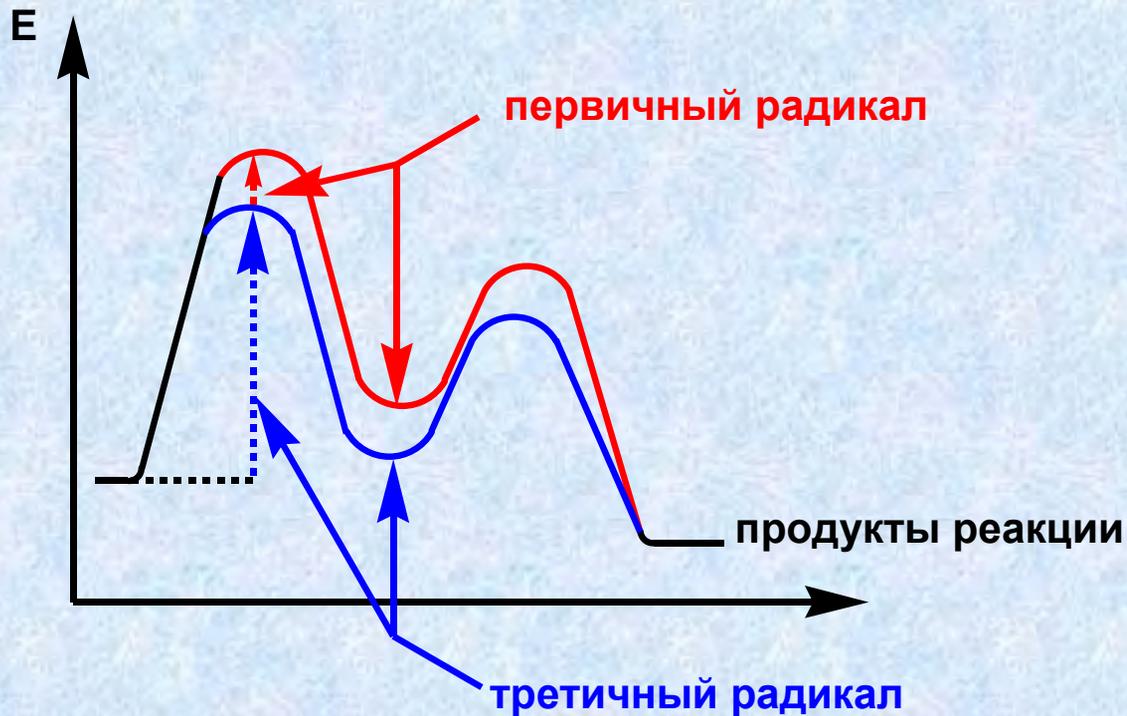


Лимитирующая стадия реакции





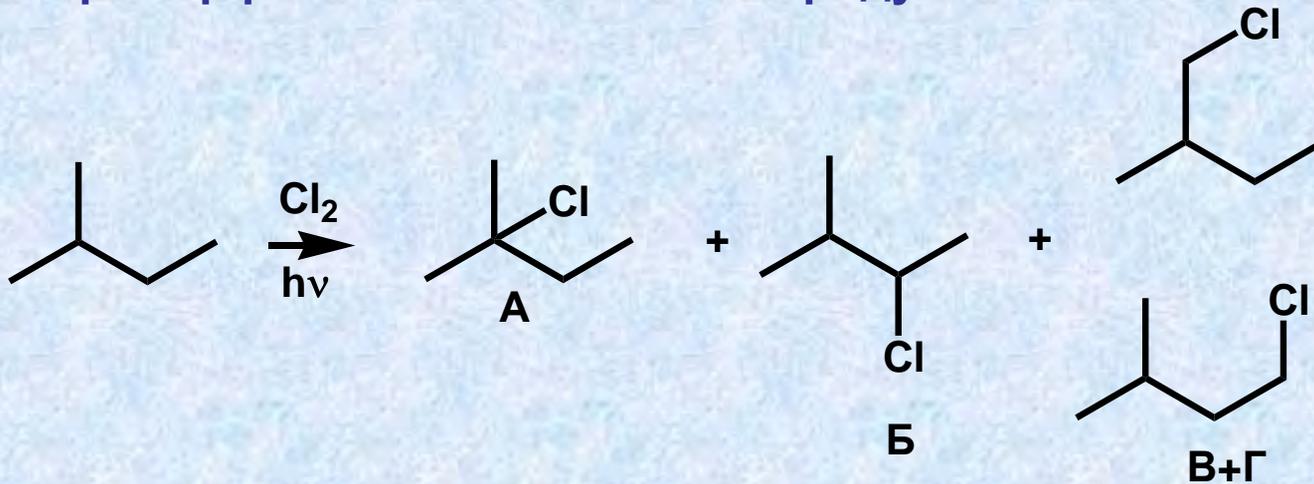
Увеличение устойчивости радикала приводит к снижению величины энергии активации и, как следствие, к увеличению скорости реакции!



В случае хлорирования соотношение скоростей составляет:
третичный : вторичный : первичный = 5 : 4 : 1

В случае бромирования соотношение скоростей составляет:
третичный : вторичный : первичный = 200 : 10 : 1

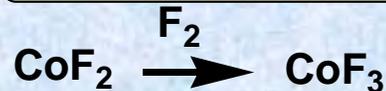
Пример расчета соотношения продуктов моногалогенирования



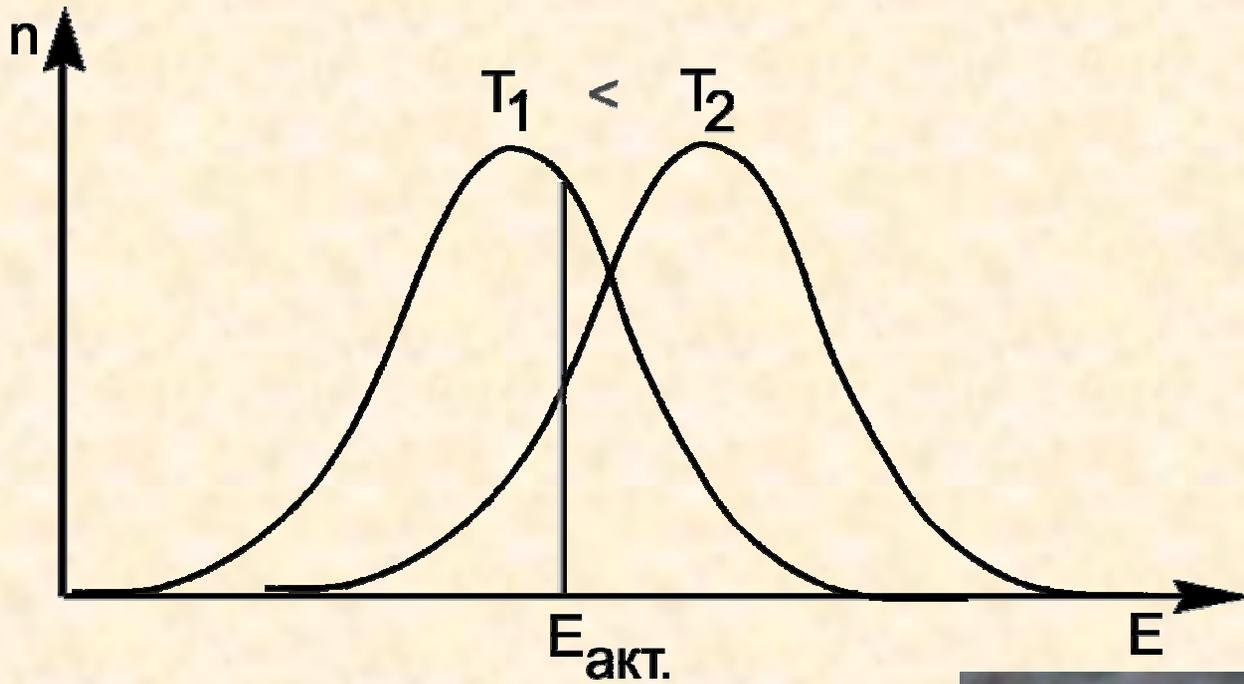
соотношение продуктов
монохлорирования

$$A : Б : (B+Г) = 1 \times 5 : 2 \times 4 : 9 \times 1 = 5 : 8 : 9$$

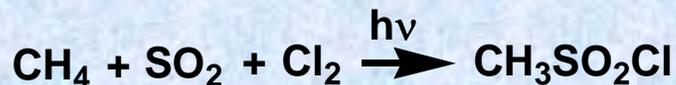
Иодирование алканов не происходит,
при фторировании алканов происходит разрыв всех связей C-C



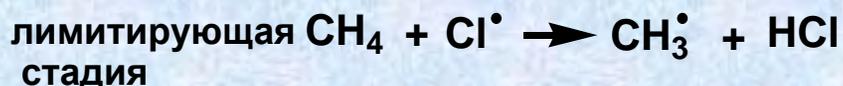
Снижение температуры повышает селективность реакции



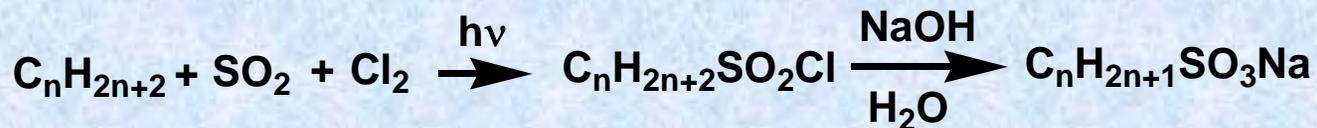
3. Сульфохлорирование



инициирование



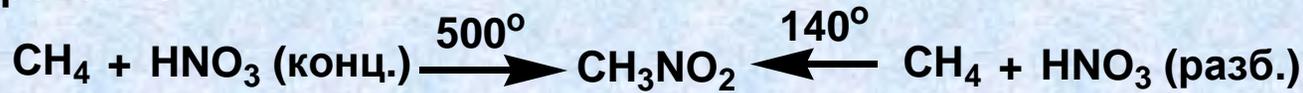
рост цепи



алкилсульфонаты - ПАВ (синтетические моющие средства, детергенты)

Соотношение продуктов хлорирования и сульфохлорирования совпадает при одинаковых условиях.

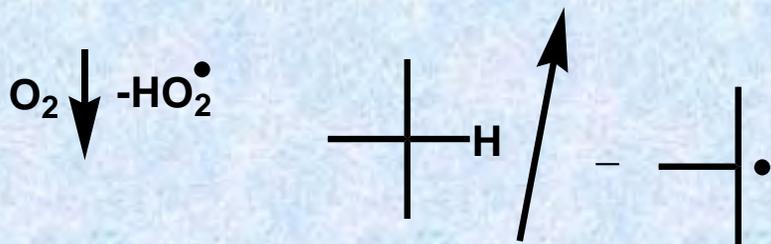
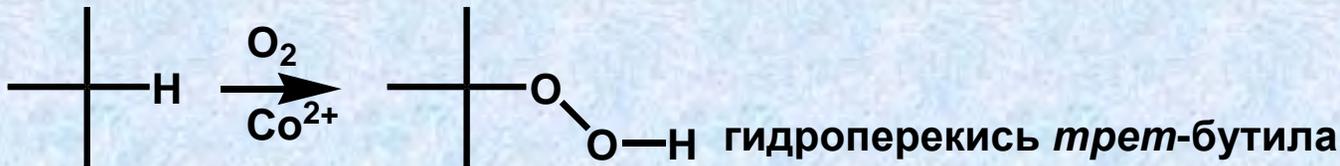
4. Нитрование



парофазное нитрование
по Коновалову

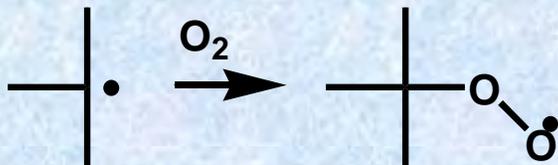


5. Окисление в гидроперекиси



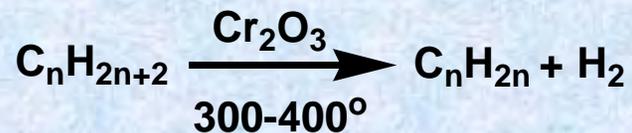
кислород - бирадикал

реакция происходит с образованием только
устойчивого - третичного алкильного радикала



В реакцию вступают и другие субстраты, способные
образовывать сравнительно устойчивые радикалы –
аллильные и бензильные

6. Дегидрирование



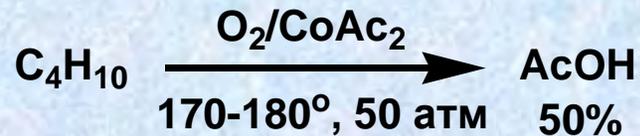
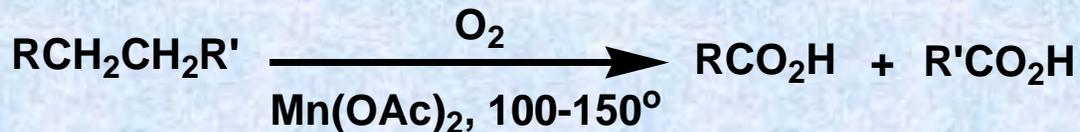
7. Крекинг



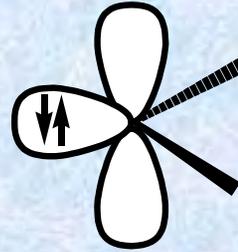
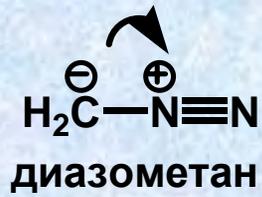
β-распад



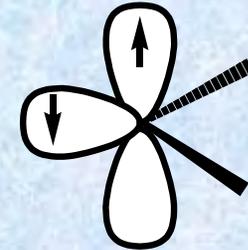
8. Окислительная деструкция



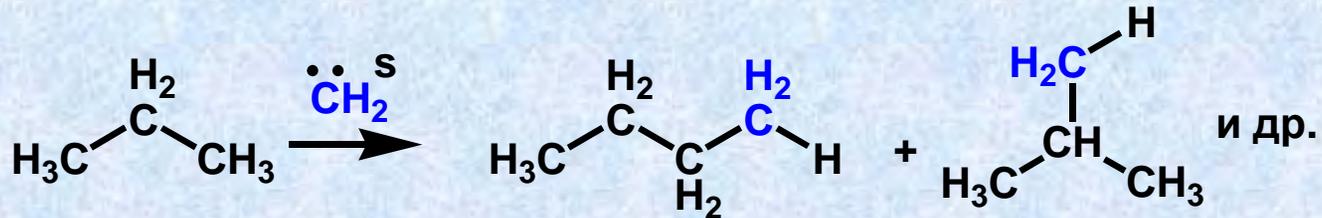
9. Взаимодействие с метиленом (карбеном)



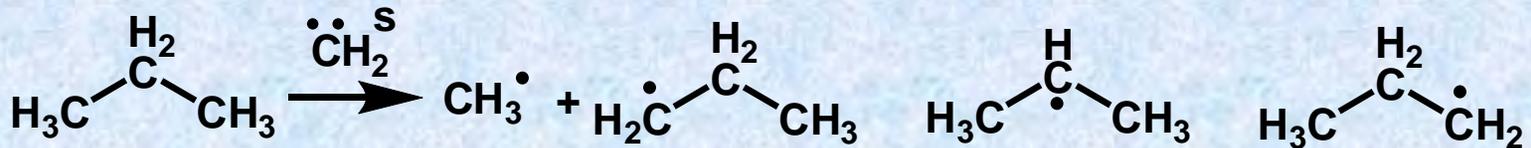
синглетный
карбен (s)



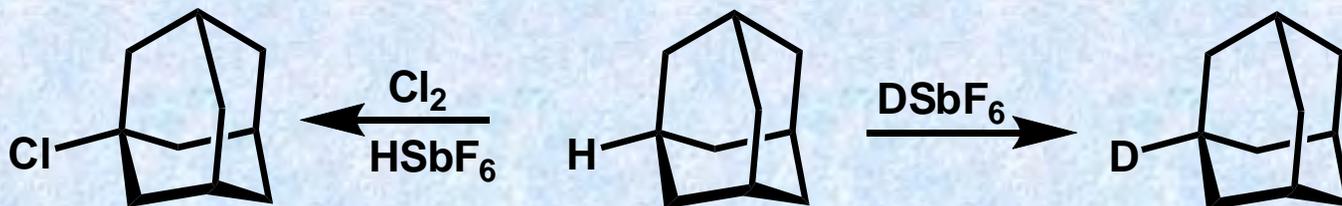
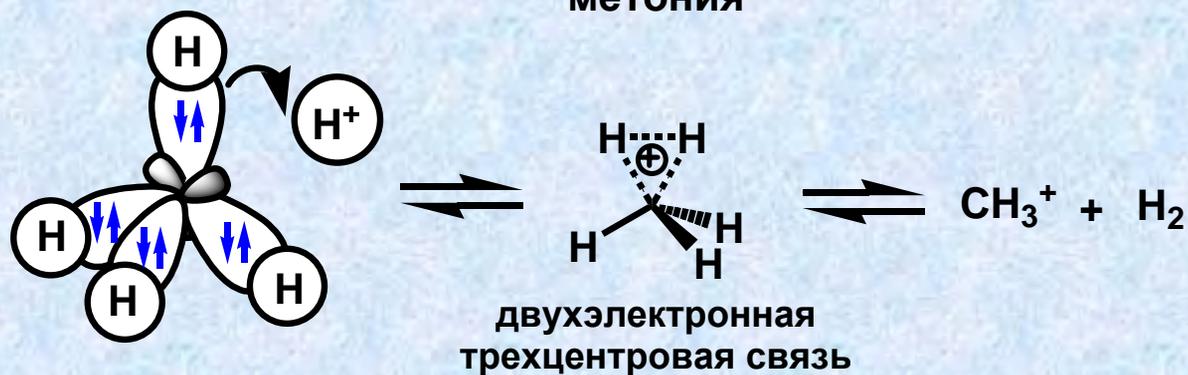
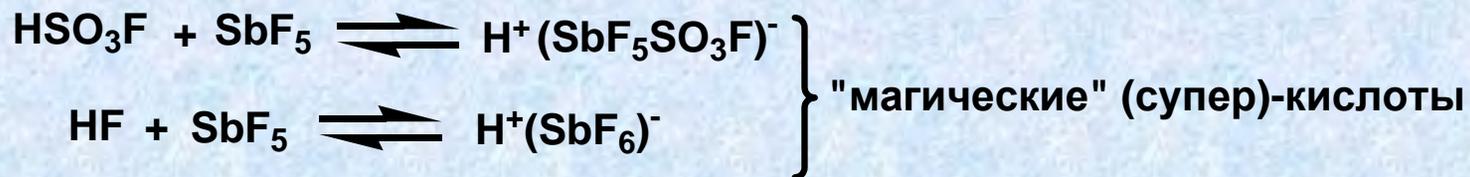
триплетный
карбен (t)

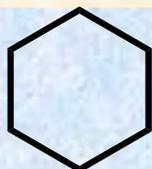


неселективное внедрение синглетного карбена по связям C-H



10. Электрофильные реакции алканов





циклогексан



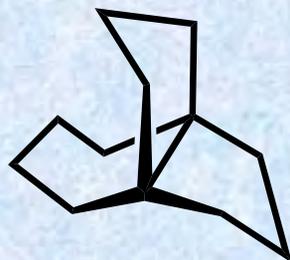
декалин



Спиро[5,5]ундекан



Бицикло[2.2.2]октан



пропелланы



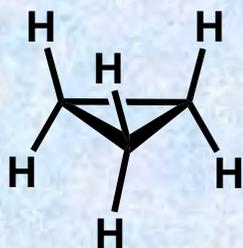
кубан



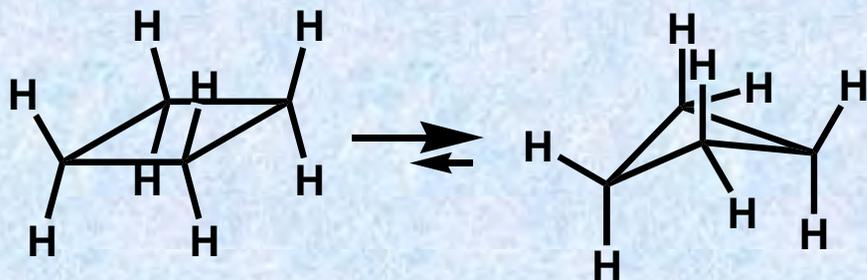
призман



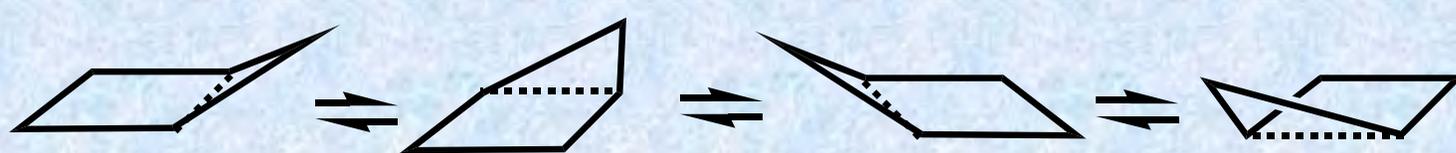
полиэдраны



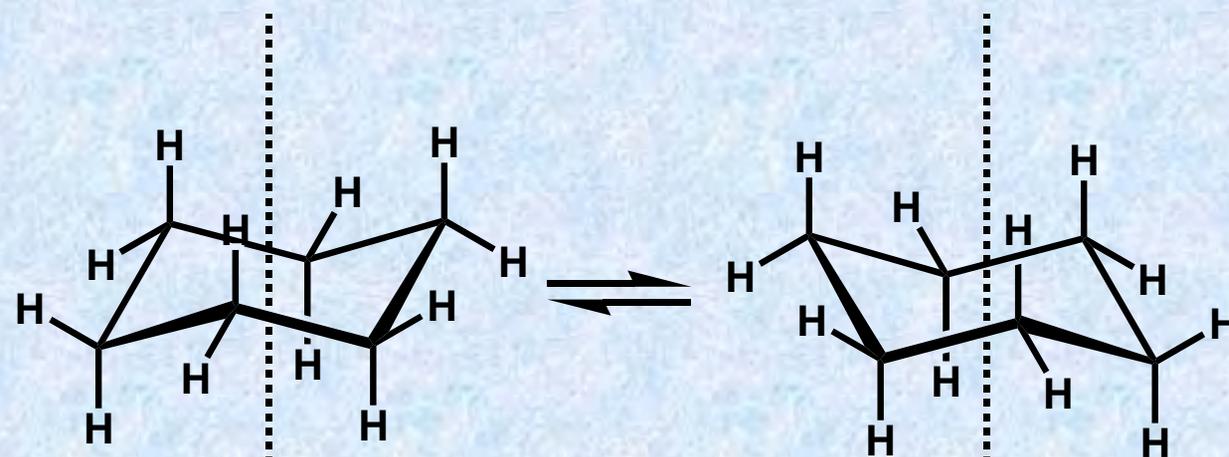
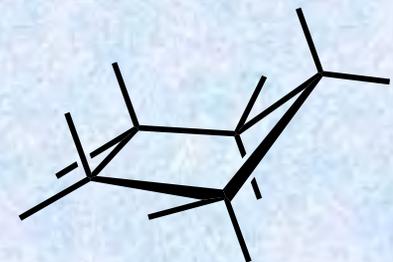
циклопропан - плоский цикл, напряженный (валентный угол $< 109^\circ$, все атомы водорода находятся в заслоненной конформации)



циклобутан - если бы цикл был плоским, то все атомы водорода находились бы в заслоненной конформации, что невыгодно, поэтому он неплоский



"псевдовращение" циклопентана в конформации "конверт"



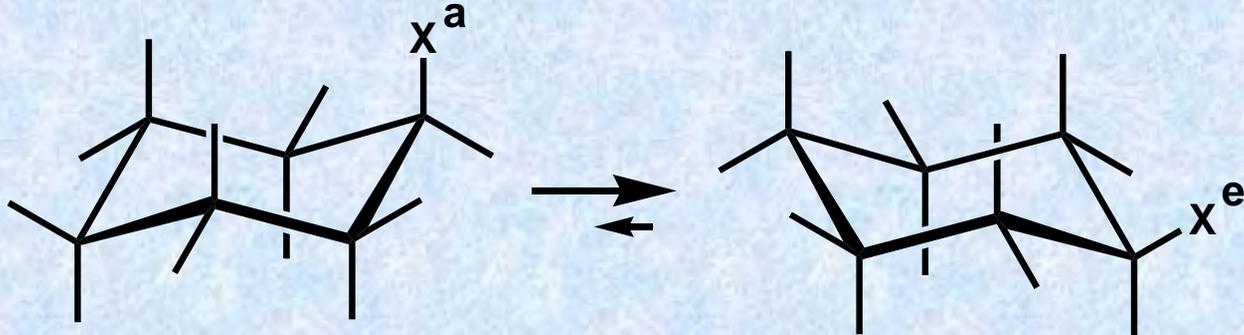
ось третьего порядка (при повороте на 120° молекула совмещается сама с собой)

циклогексан в конформации "кресло". Все заместители находятся в заслоненной конформации

6 атомов водорода находятся в аксиальном положении (связь С-Н параллельна оси вращения), 6 - в экваториальном положении (связь С-Н под углом к оси вращения)

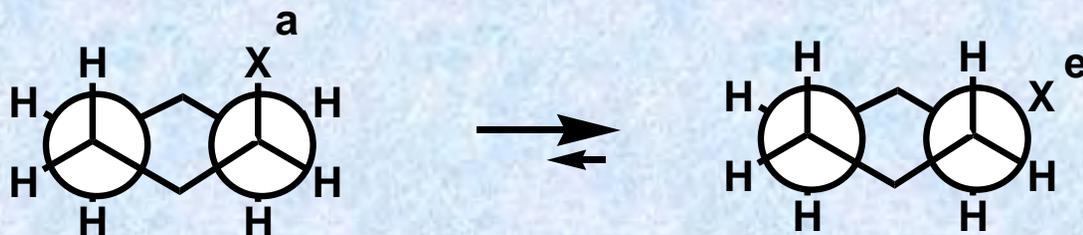


вид сверху

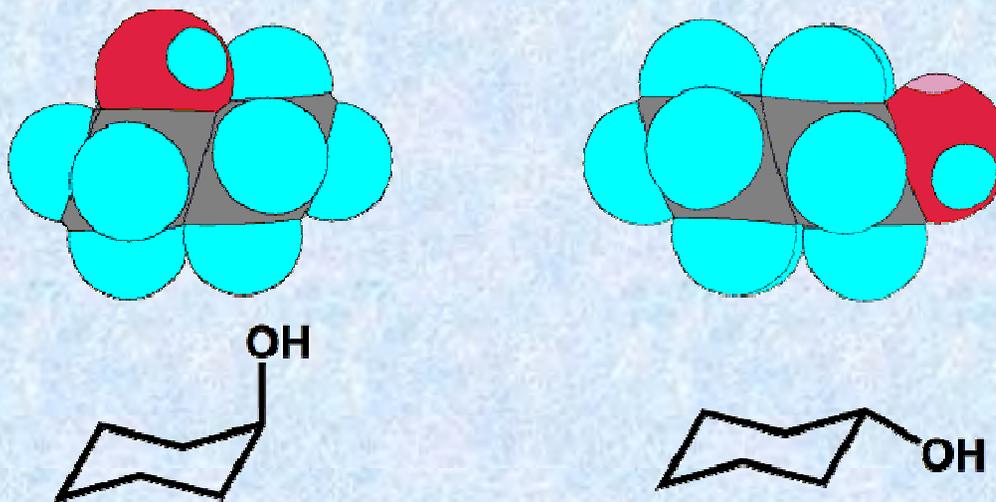


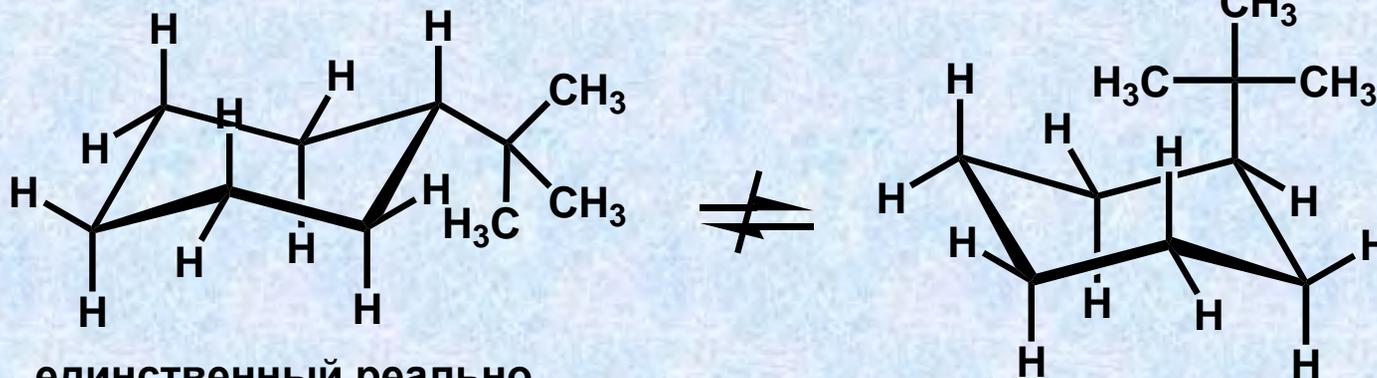
аксиальное расположение
заместителя

экваториальное расположение
заместителя

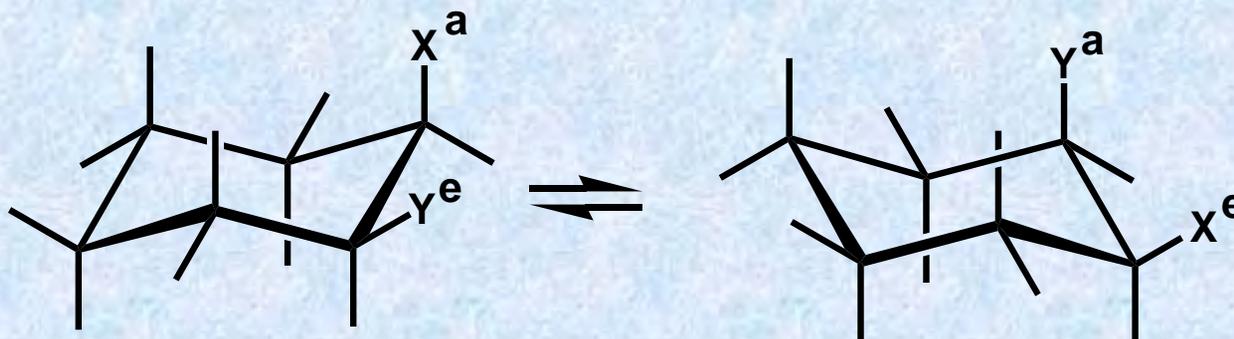


экваториальное расположение заместителя тем более выгодно по сравнению с аксиальным, чем больше объем этого заместителя

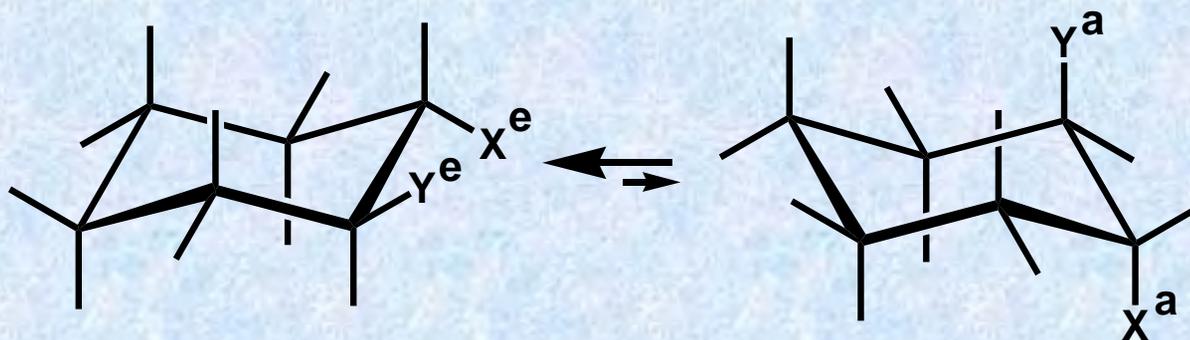




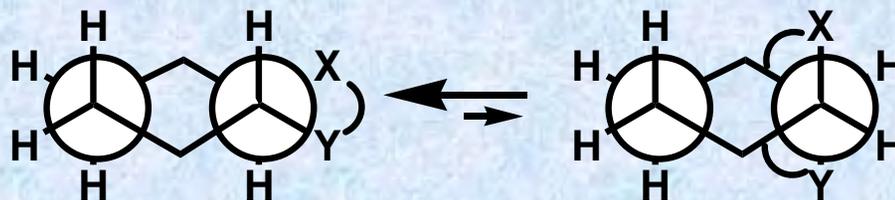
единственный реально
существующий e-конформер



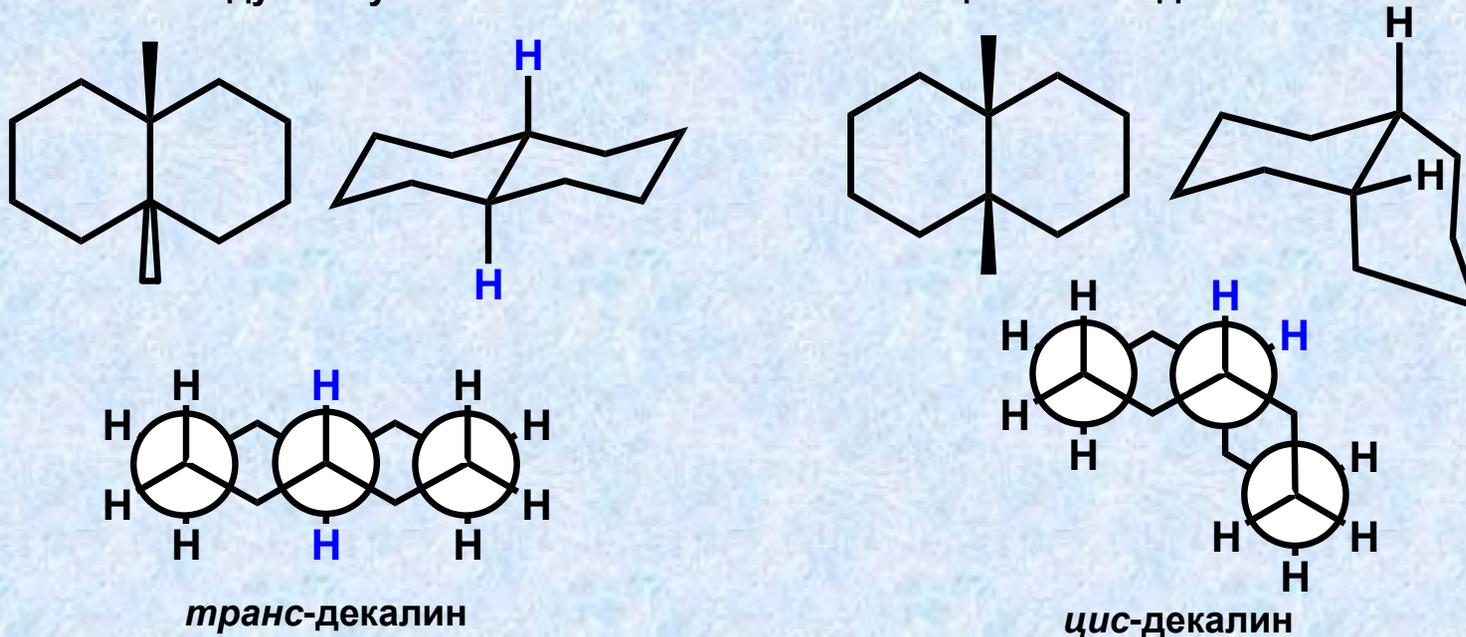
цис-1,2-дизамещенный циклогексан



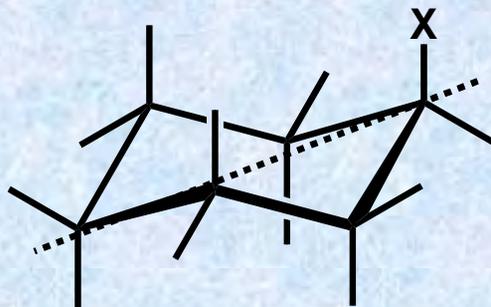
транс-1,2-дизамещенный циклогексан,
более устойчивым является e,e-конформер



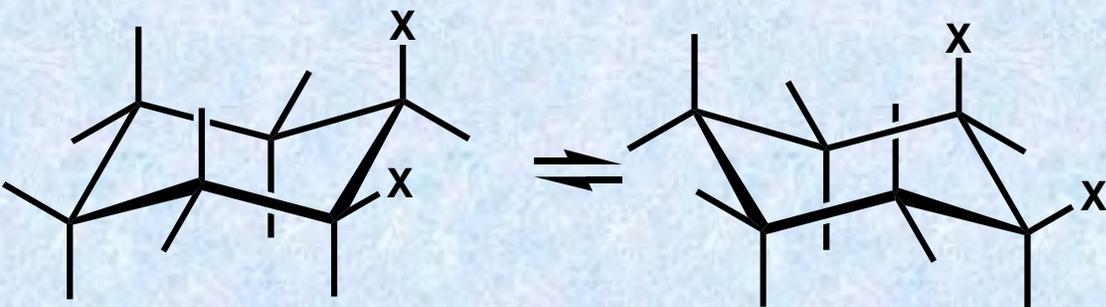
дугами указаны сильные несвязывающие взаимодействия



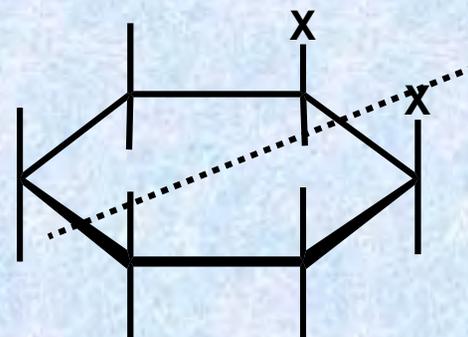
Производные циклогексана с точки зрения оптической изомерии



монозамещеный циклогексан
ахирален - плоскость симметрии

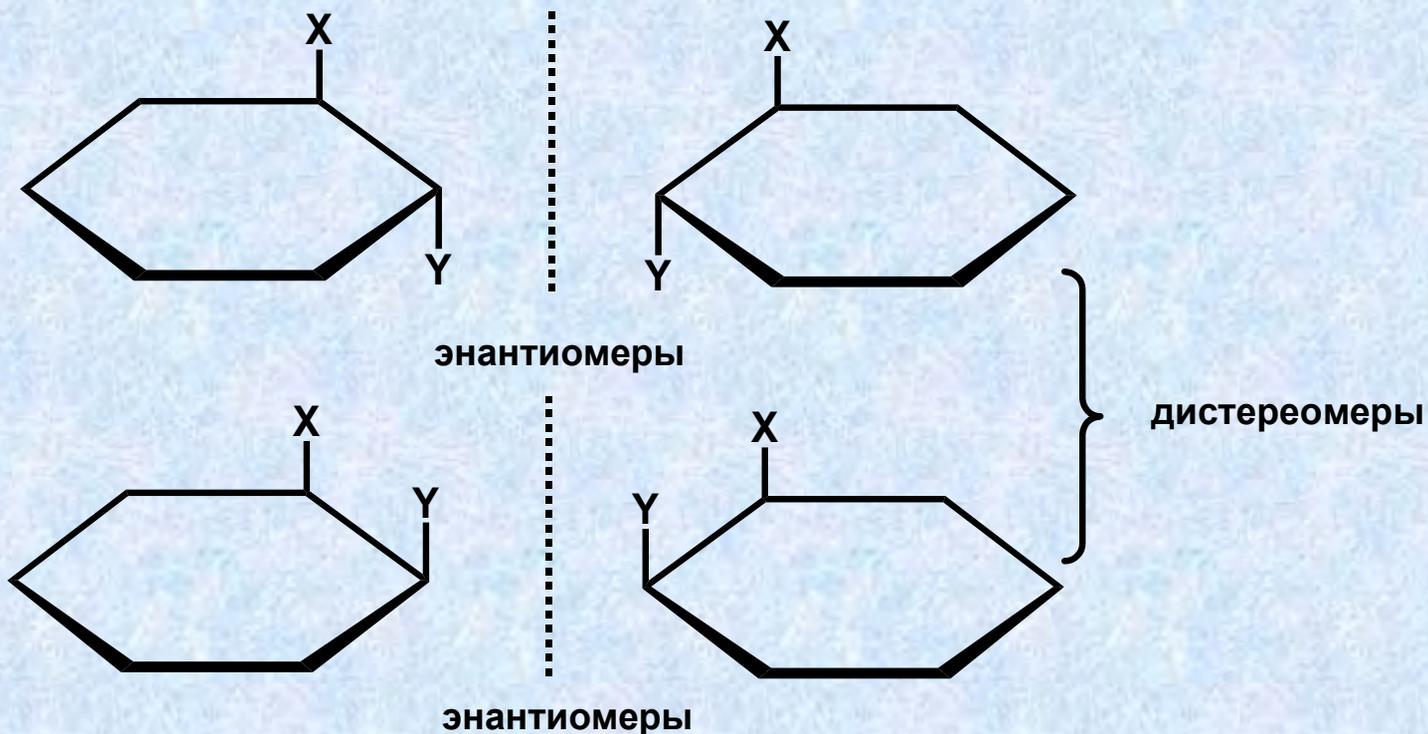


1,2-*цис*-дизамещенный циклогексан: разные конформеры являются диастереомерами, находящимися в равновесии



плоскость симметрии в плоском конформере циклогексана - ахирален

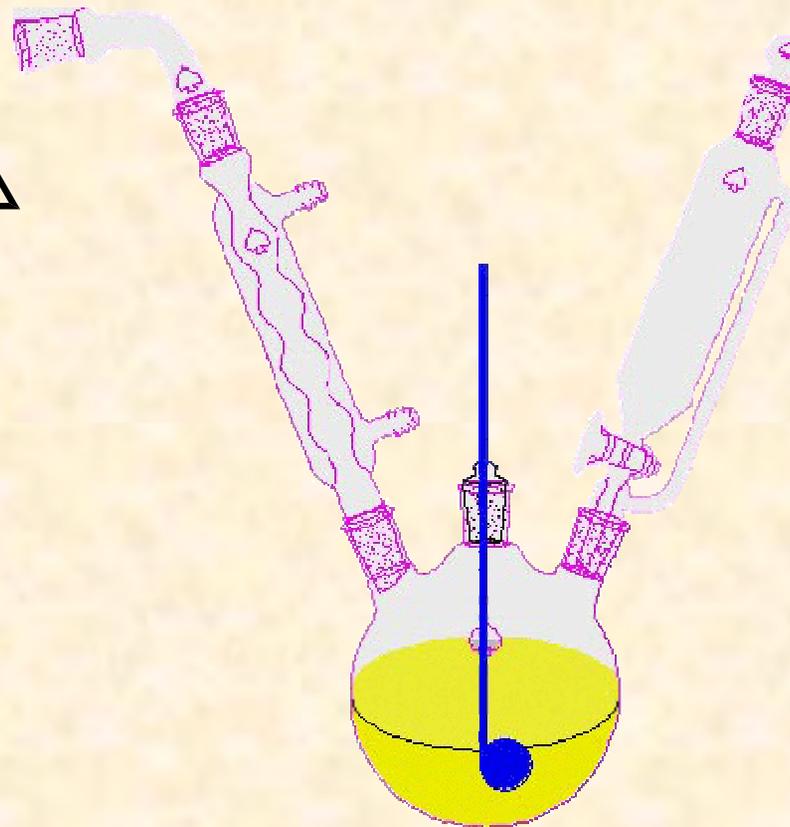
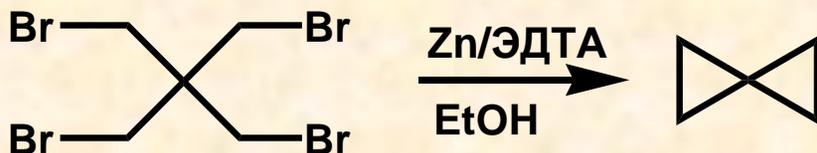
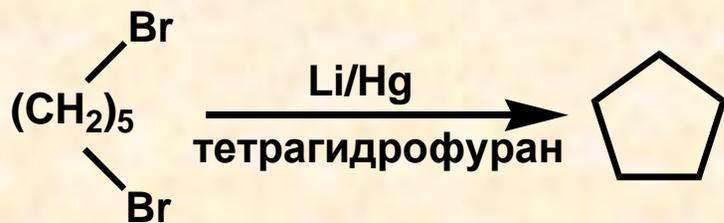
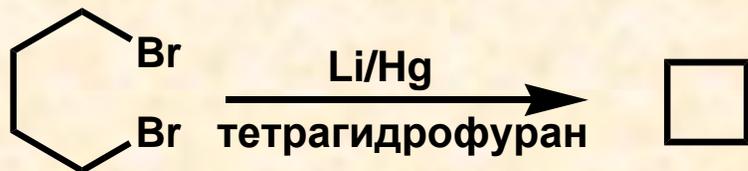
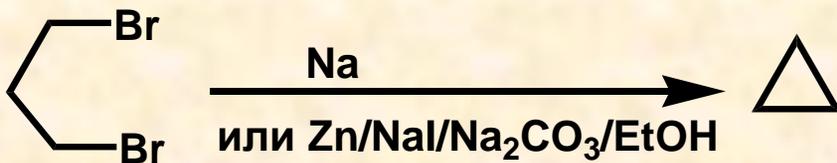
мезоформа



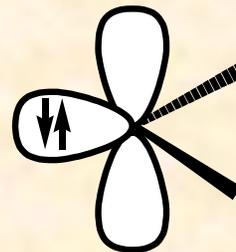
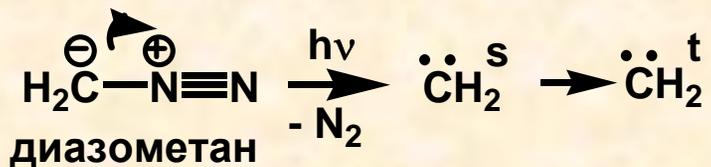
транс- (и *цис*-)-1-X-2Y-циклогексаны могут быть разделены на

Методы получения циклоалканов

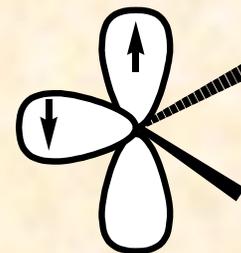
Реакции типа Вюрца



Превращение алкенов в производные циклопропана



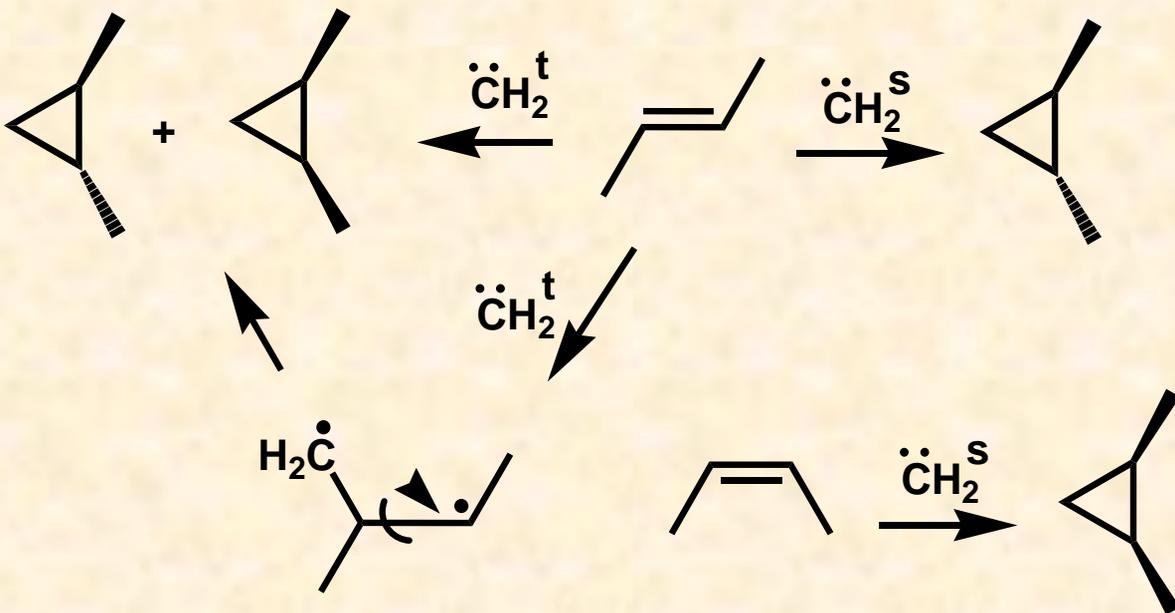
синглетный карбен (s)

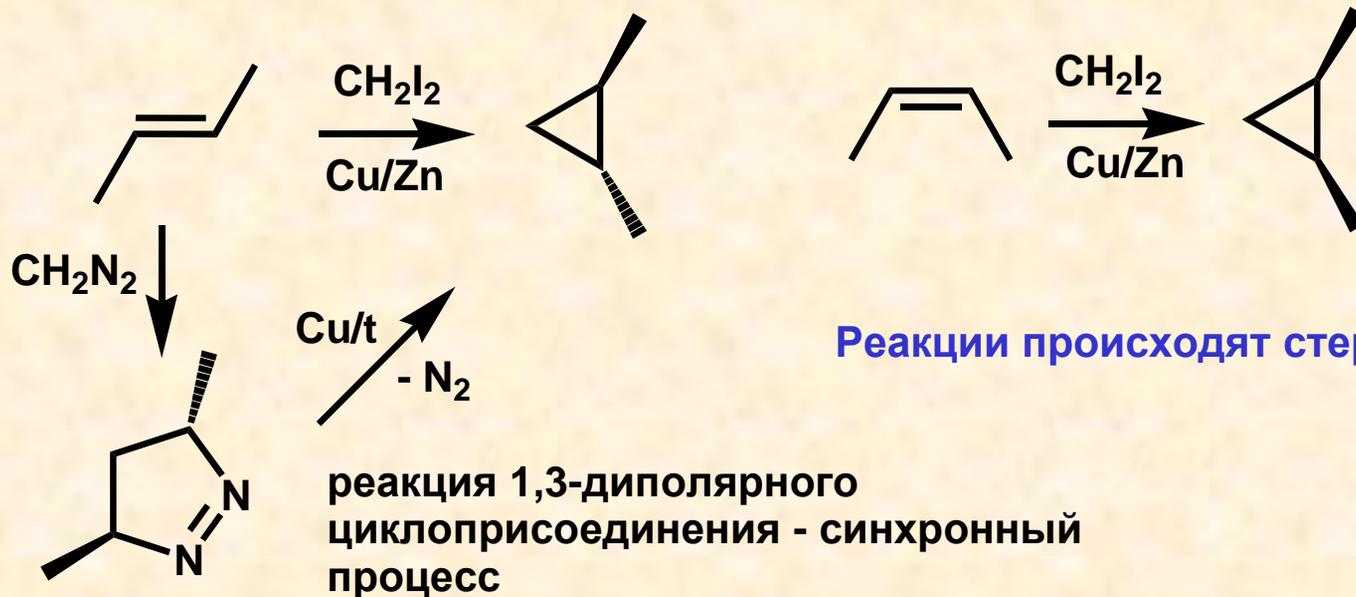


триплетный карбен - бирадикал

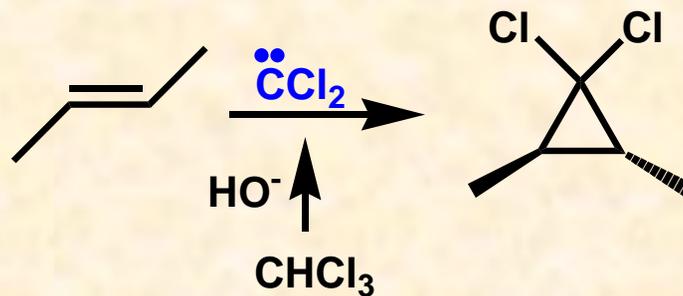
газовая фаза

в растворе алкена

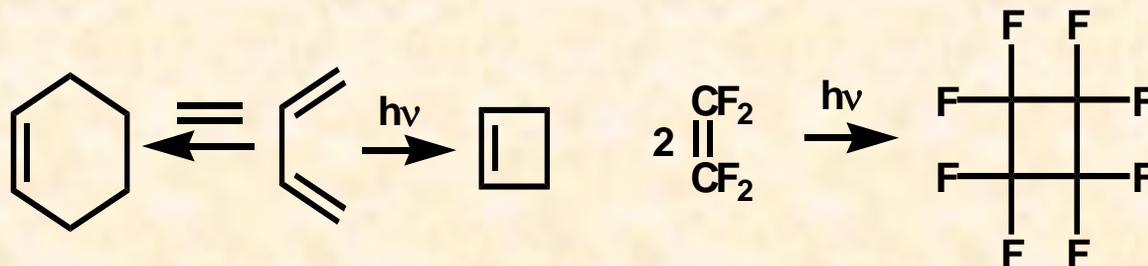




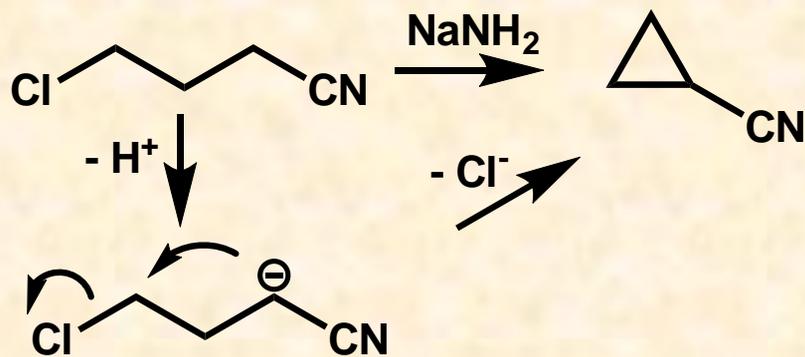
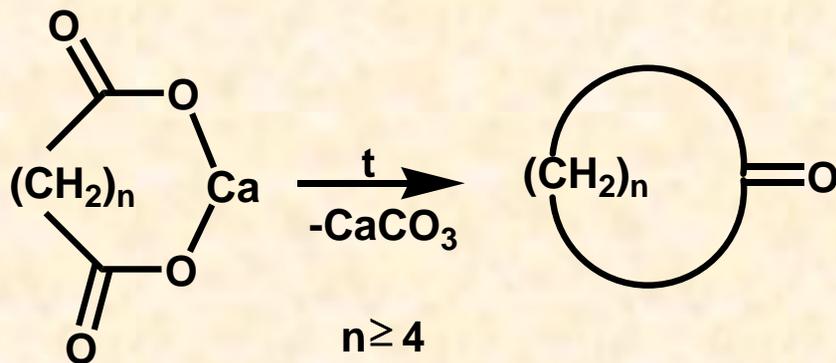
дихлоркарбен - основное состояние - синглет,
реакция присоединения происходит стереоселективно!

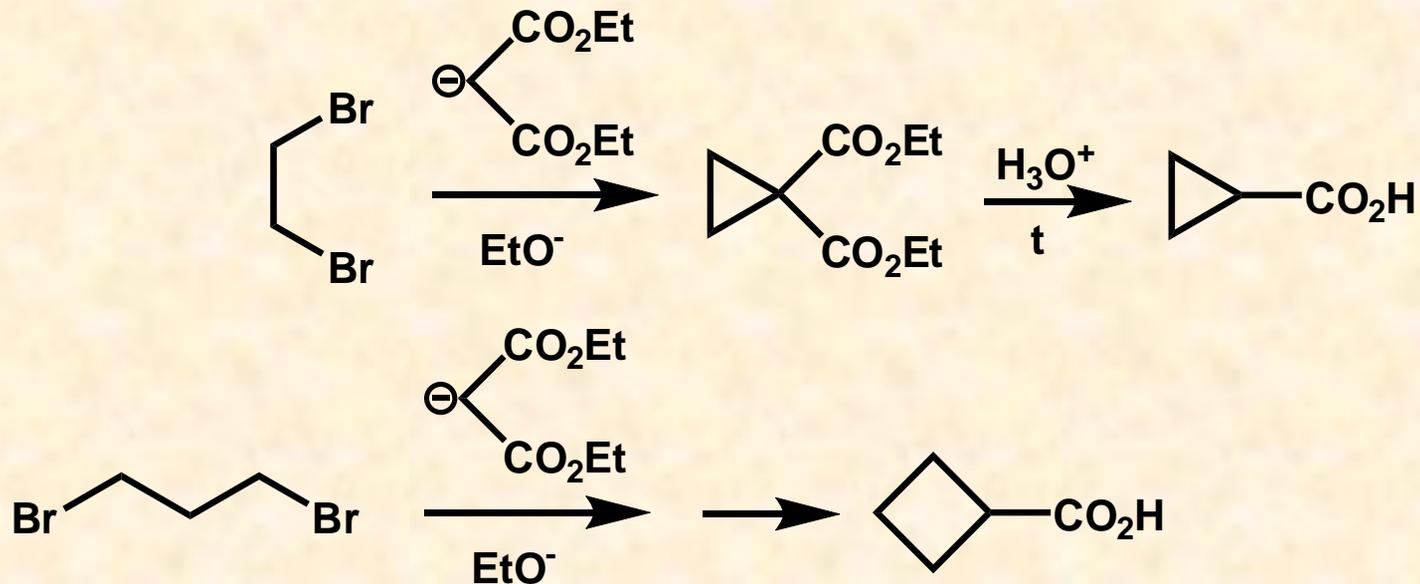


Электроциклические реакции

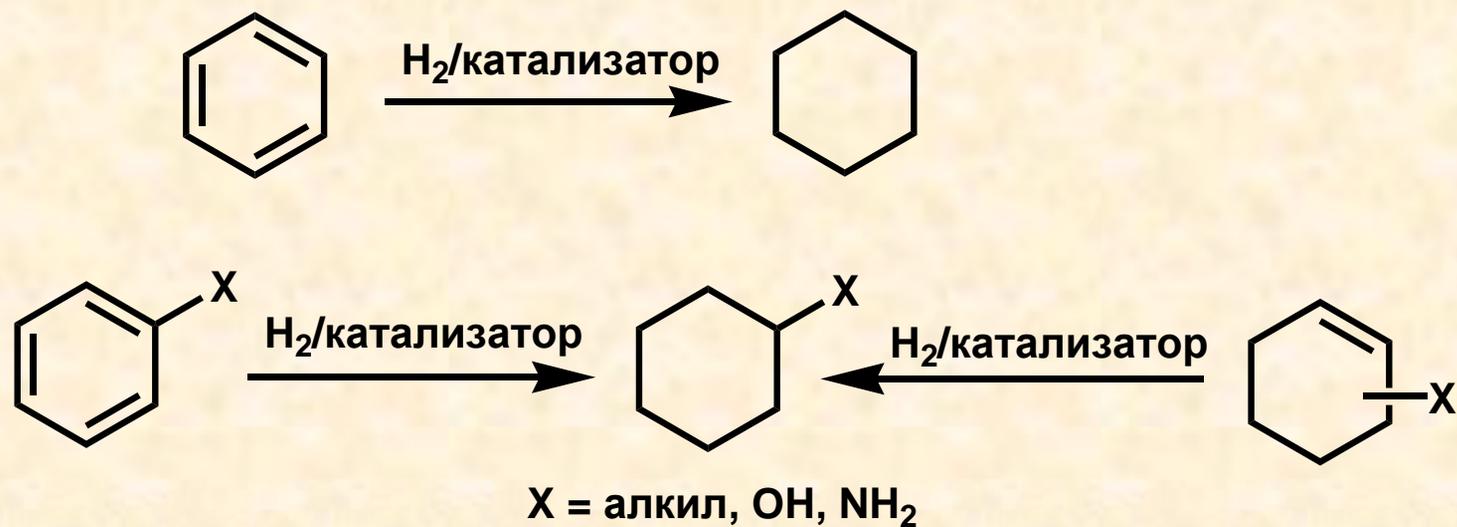


Пиролиз солей дикарбоновых кислот

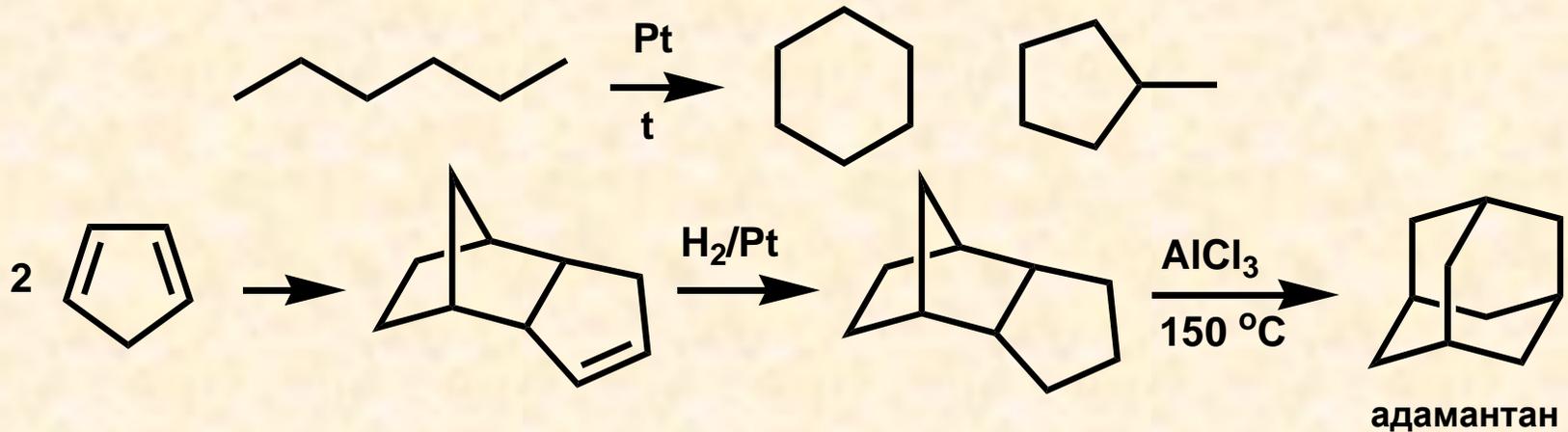




Гидрирование производных бензола и циклогексена

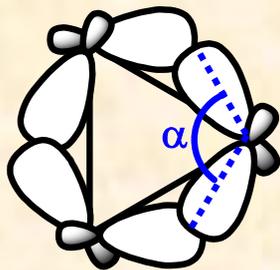
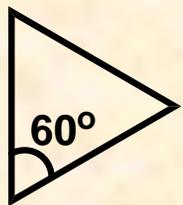


алканы $\xrightarrow[t]{Pt}$ производные циклоалканов + H₂

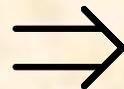


Свойства циклоалканов

1. Циклопропан и циклобутан – малые циклы

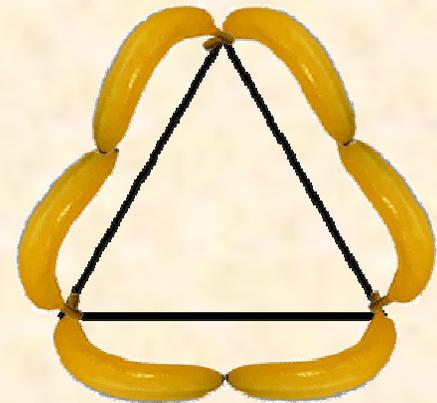


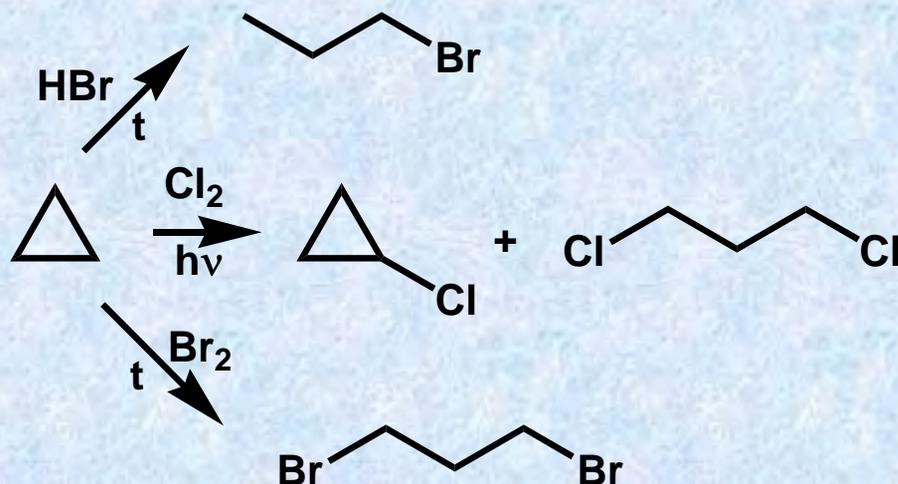
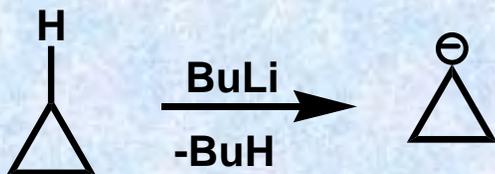
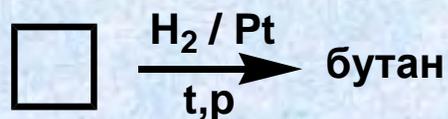
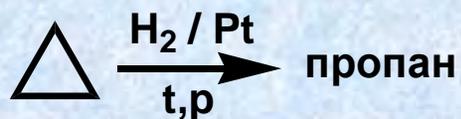
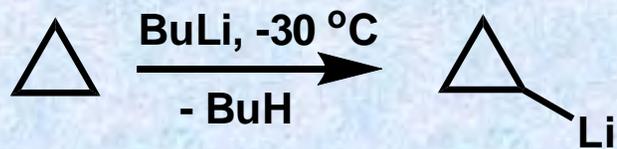
строение связей C-C
в циклопропане
("банановые связи")



$$109^\circ < \alpha < 120^\circ$$

1. пониженная прочность связей C-C
2. повышенный s-характер связи C-H,
3. повышенная кислотность связи C-H





циклобутан - аналогично, раскрытие происходит в более жестких условиях

Свойства циклоалканов с $C > 4$ такие же, как у алканов – для них характерны радикальные цепные реакции

