

→ Радикалы и реактивные кислородные вещества

- Радикалы – это недолго живущие ($1, 10^{-3}$ - 10^{-7} сек) молекулы и ионы, имеющие как минимум один непарный электрон на атомном электронном уровне.
- Радикалы встречаются повсеместно

4Радикал кислорода	O_2^-
4Гидроксид радикал	HO^{\cdot}
4Пероксид радикал	ROO^{\cdot}
4Пероксил радикал	LOO^{\cdot}
4Перекись водорода	H_2O_2
4Озон	O_3
4Простой кислород	1O_2
4Водородный радикал	H^{\cdot}
4Метилловый радикал	CH_3^{\cdot}

Эффект

- разрушение белков, ДНК, жировых компонентов клеточных мембран
- Старение, рак, астма, атеросклероз, инфаркт миокарда, артрит

Свойства радикалов

- Радикал – донор или акцептор электрона:

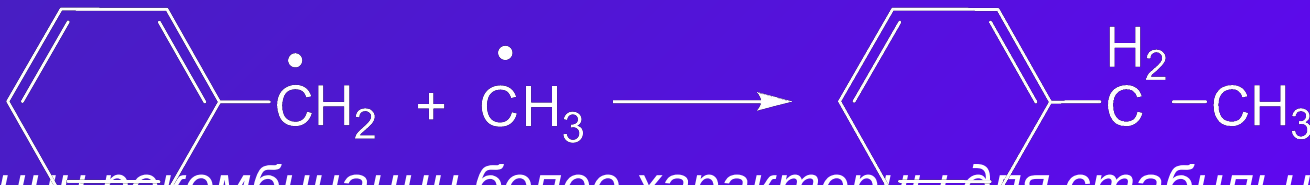
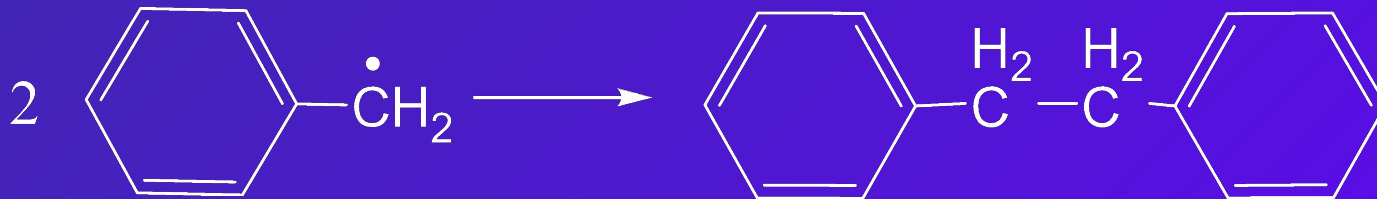


карбанион

радикал

карбокатион

- Реакции рекомбинации (для одинаковых радикалов реакции димеризации):



Реакции рекомбинации более характерны для стабильных радикалов. Для активных – в основном на поверхности, в растворе редко.

→ Антиоксиданты

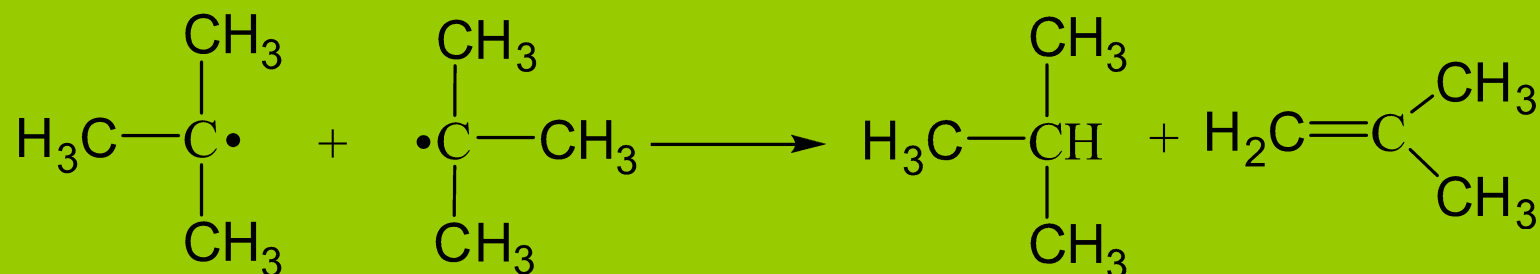
Антиоксиданты – вещества, которые даже если присутствуют в малой концентрации, снижают или вообще предотвращают окисление субстрата, присутствующего в большем количестве.

AO

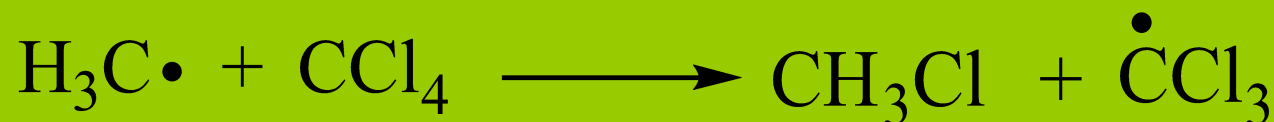
R·

Энзиматические	Не энзиматические / Антиоксиданты АО
Супероксид дисмутазы	Аскорбиновая кислота (Вит. С)
Глутатион пероксидазы	α -токоферол (Вит. Е)
Каталаза	Провитамин А
	Мочевая кислота
	Билирубин (жёлчный красный пигмент)
	Флавоноиды, стероиды
	Убихинон

- *Реакции диспропорционирования* включают перенос атома водорода от одного радикала к другому:

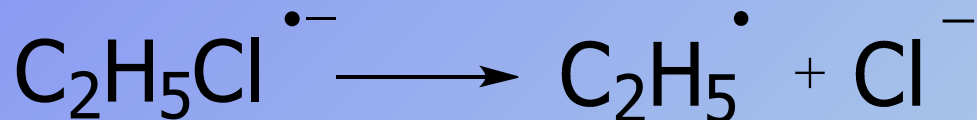
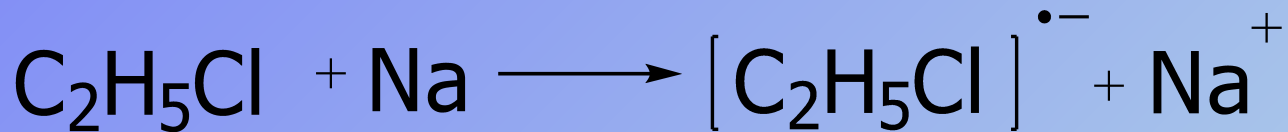
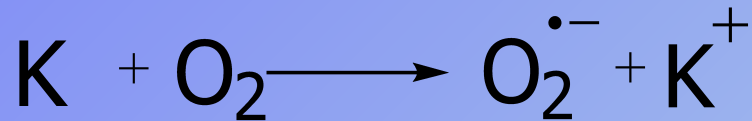


- *Реакции отщепления:*

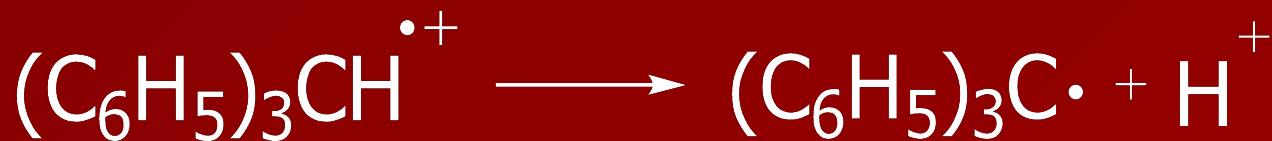
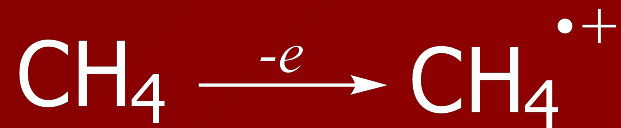


Ион-радикалы

- Ион-радикалы – одновременно несут заряд и неспаренный электрон
1. Анион-радикалы образуются при одноэлектронном восстановлении нейтральных молекул, имеющих сродство к электрону:



- Катион-радикалы образуются при одноэлектронном окислении нейтральных молекул, обладающих электронной избыточностью:



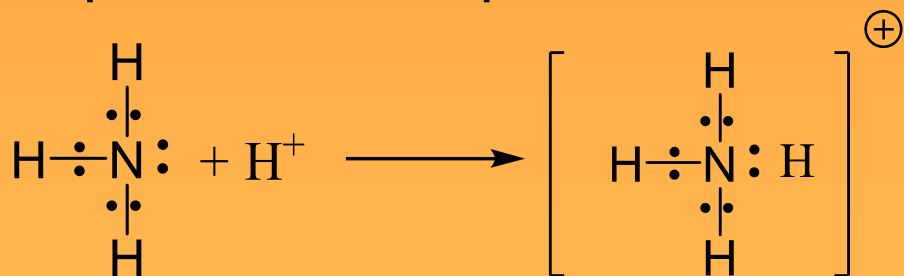
**Основное свойство катион-радикалов –
распад (фрагментация)**

Онии

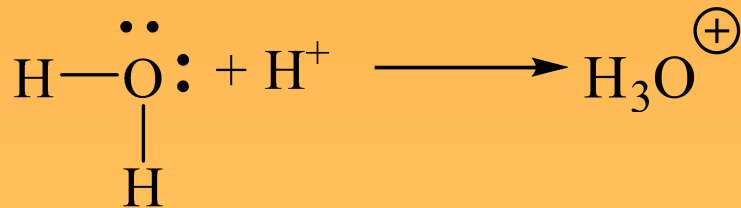
- Образуются по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии электрофила с нуклеофилом

1. Нуклеофил – *нейтральная молекула*, электрофил – *катион*.

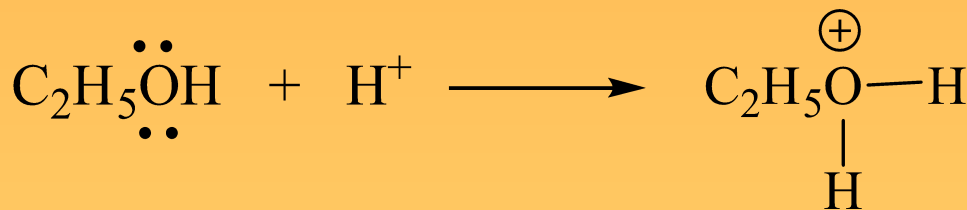
Происходит образование катиона ониевого типа:



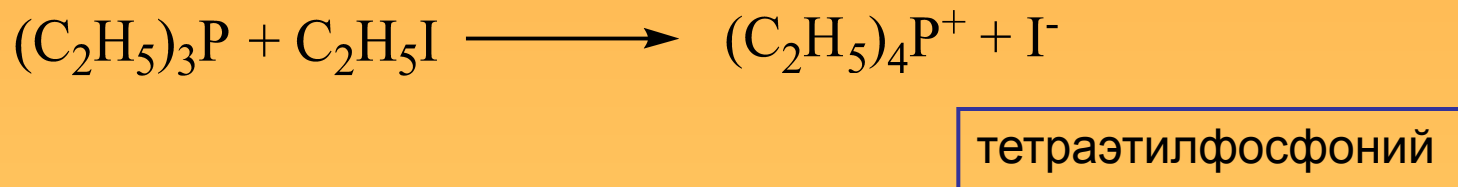
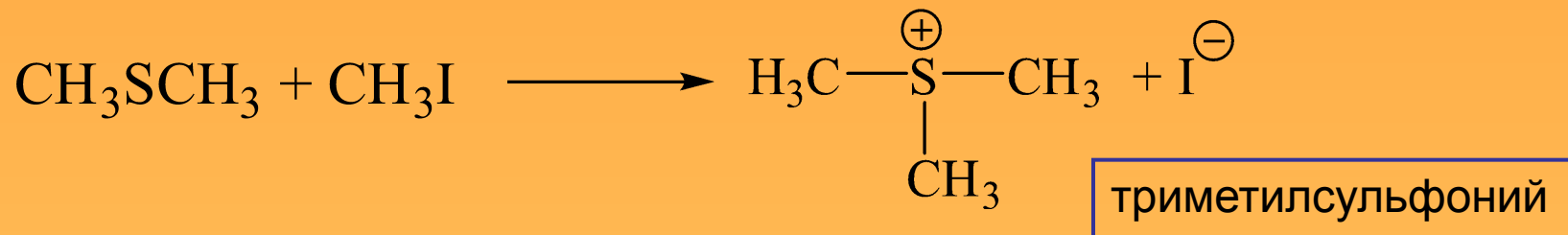
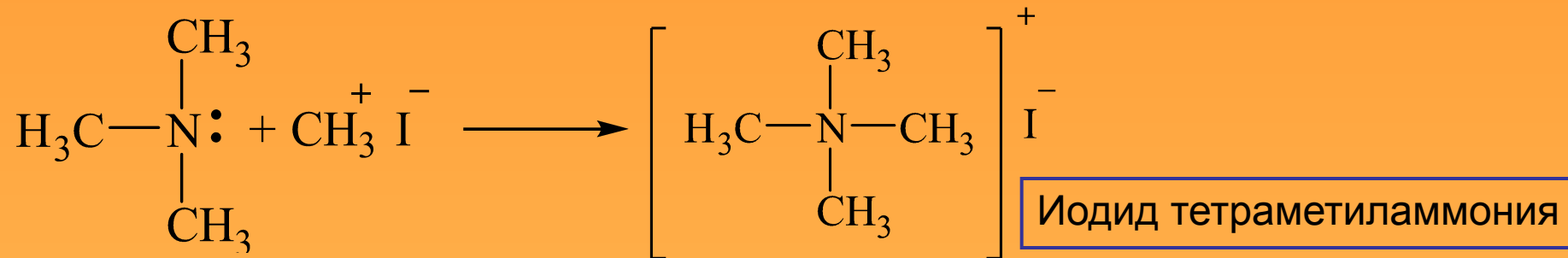
Ион аммония. Все связи ковалентны и равноценны



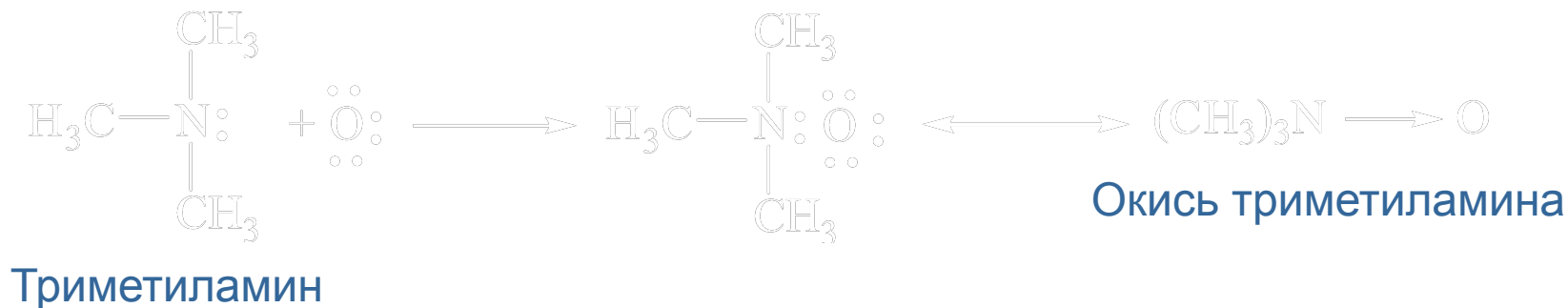
Ион гидроксония



Катион этилоксония



- Электрофил и нуклеофил нейтральные молекулы (атомы):

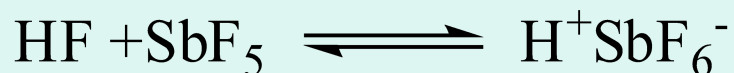


Такие соединения называют «обратные» онии или ат-комплексы

Сверхкислоты

□ Сверхсильные кислоты содержат несольватированный протон
HCl в воде более *слабая* кислота, чем HCl в бензоле.

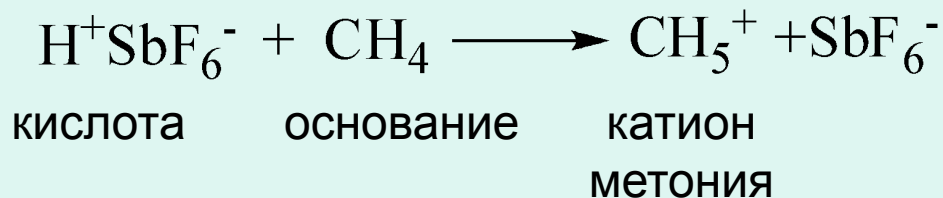
✓ Примеры сверхкислот:



фторсульфоновая
кислота

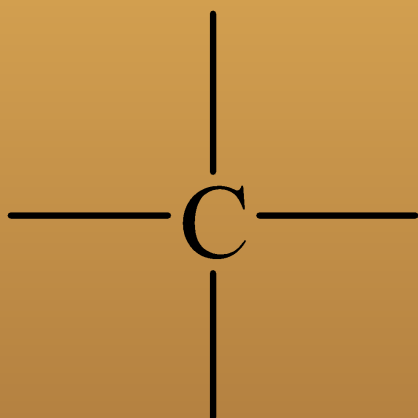
Дж. Ола
Нобелевская премия 1994 г.

Реакции сверхкислот



Алканы ($C_n H_{2n+2}$)

Насыщенные углеводороды (парафины)



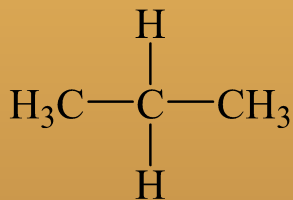
sp^3 -конфигурация

Номенклатура

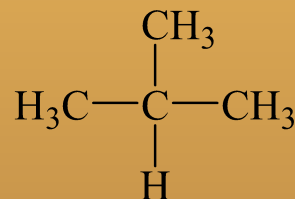
А) Тривиальная (эмпирическая) – исторически сложившаяся

Б) Рациональная

Основной принцип – обозначение всех изомеров углеводородов как производных метана.



Диметилметан



Триметилметан

В) Международная систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry).

Основные принципы номенклатуры органических соединений см. методичку на кафедре или учебник **В. Ф. Травеня «Органическая химия»**

Физические свойства алканов

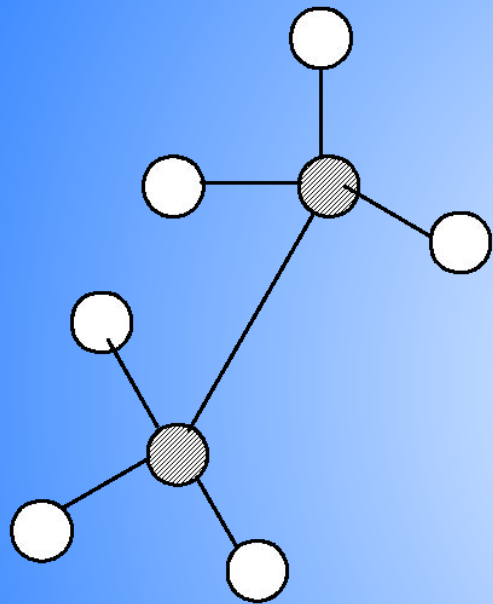
Углеводород	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}
Метан	-161,7	-182,5	—
Этан	-88,6	-183,3	—
Пропан	-42,1	-187,7	—
<i>n</i> -Бутан	-0,5	-138,3	—
<i>n</i> -Пентан	36,1	-129,8	0,5572
<i>n</i> -Гексан	68,7	-95,3	0,6603
<i>n</i> -Гептан	98,4	-90,6	0,6837
<i>n</i> -Октан	125,7	-56,8	0,7026
<i>n</i> -Нонан	150,8	-53,5	0,7177
<i>n</i> -Декан	174,0	-29,7	0,7299
<i>n</i> -Ундекан	195,8	-25,6	0,7402
<i>n</i> -Додекан	216,3	-9,6	0,7487
<i>n</i> -Тридекан	235,4	-5,5	0,7564
<i>n</i> -Тетрадекан	253,7	5,9	0,7628
<i>n</i> -Пентадекан	270,6	10,0	0,7685
<i>n</i> -Эйкозан	343,0	36,8	0,7886
<i>n</i> -Триаконтан	449,7	65,8	0,8097
Полиэтилен	—	—	0,9650

Молекула метана представляет собой тетраэдр.
Это жесткая конструкция.

Расстояние **C-H = 1,1 Å** (данные РСА).

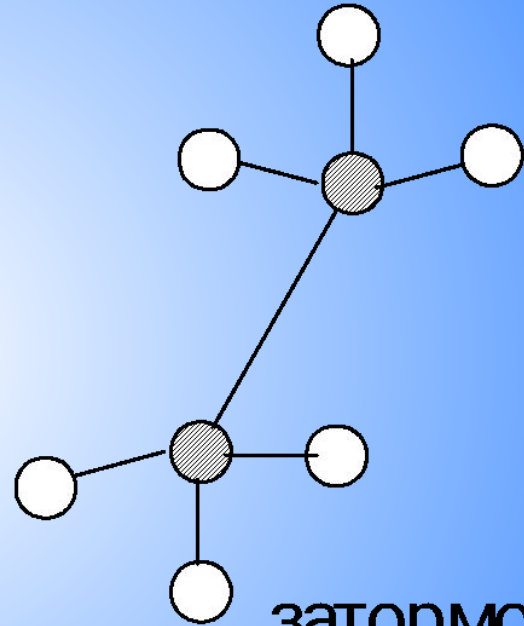
Длина связи в алканах **1,54 Å**.

Все гомологи метана одарены внутренним собственным движением его простых связей в пространстве. В результате таких поворотов углеродная цепь может принимать самые разнообразные формы, вплоть до спиральной. Такие пространственные вращения называются конформациями (связь при этом сохраняется).



a)

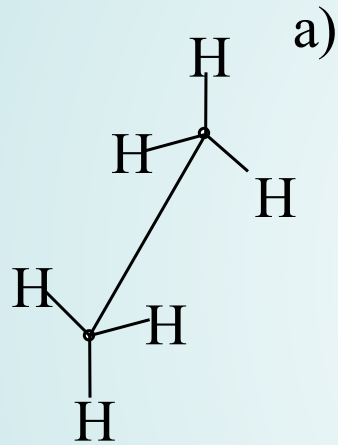
заслоненная
(эклиптическая)



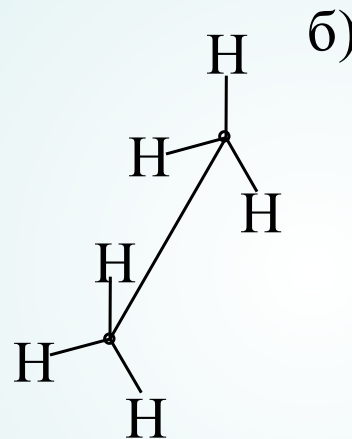
б)

заторможенная
(шахматная)

Графическая запись

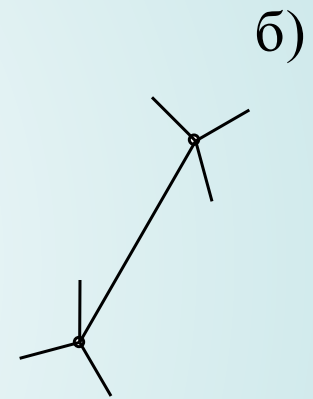
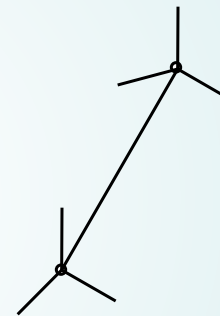


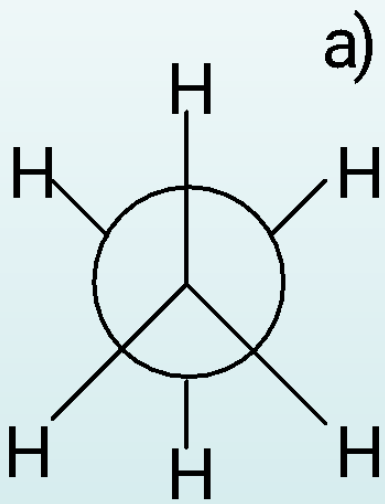
заторможенн я
а



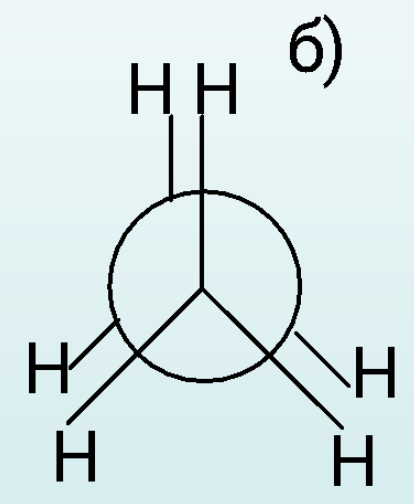
заслон нн я
е а

или так





заторможенная



заслоненная

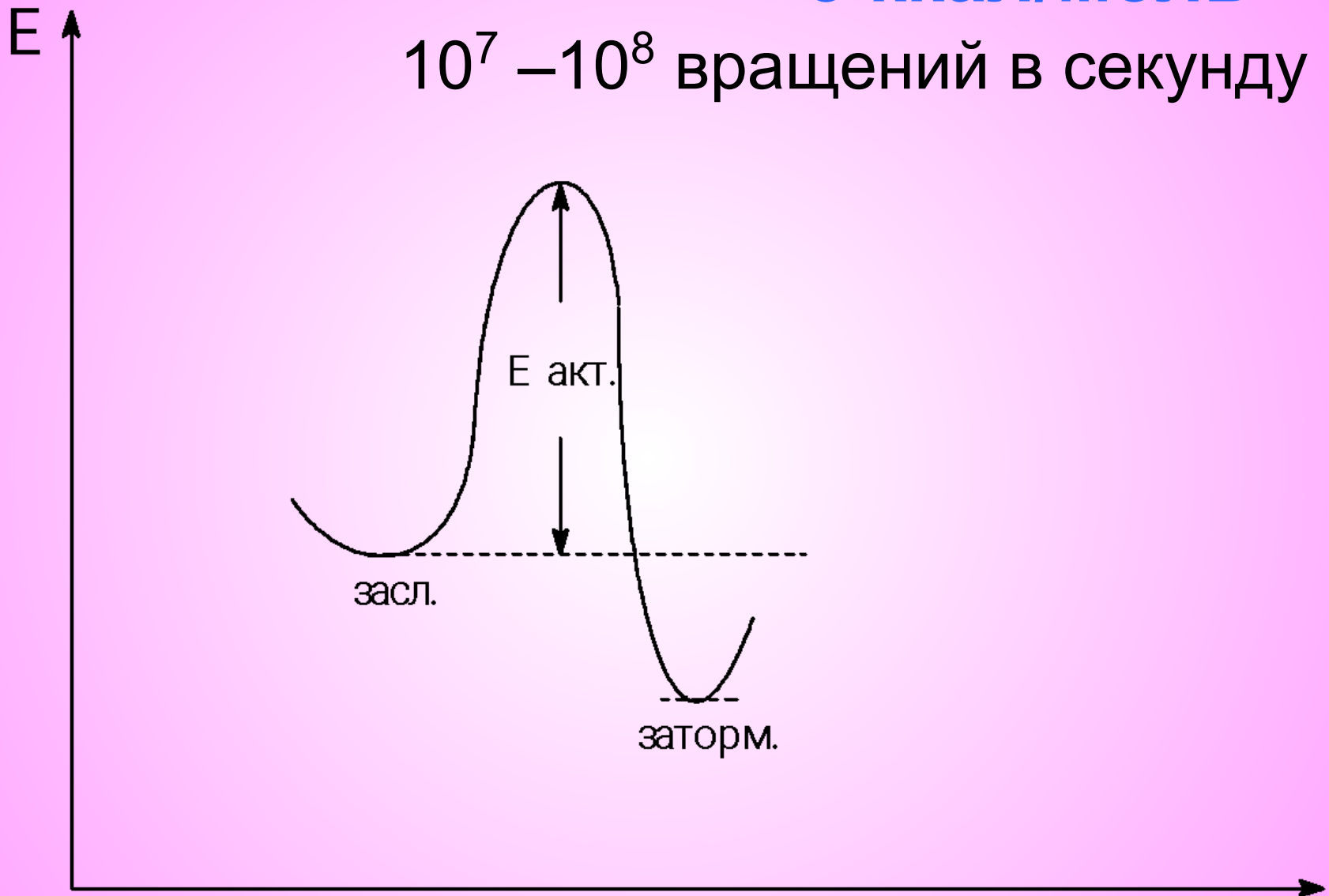
проекция Ньюмена

а) В **заслоненной** конформации (эклиптической) все атомы водорода лежат на одной линии, расстояние между водородами минимальные.

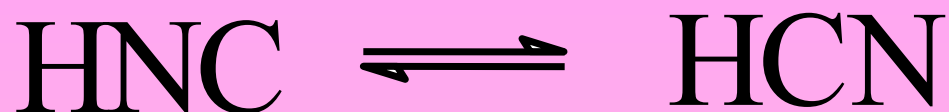
б) В **заторможенной** (шахматной) конформации максимальное несовмещение водородов. Это конформация выгоднее энергетически, т.к. удаление между водородами максимальное, следовательно, меньше.

3 ккал/моль

$10^7 - 10^8$ вращений в секунду



Начиная с **5 ккал/моль** видно спектроскопически – это уже изомеры.



Принципиальной разницы между конформацией и пространственной изомерией нет. Эта разница определяется высотой энергетического барьера.

Может быть так: при одной температуре это конформеры, при более низкой – изомеры.

Свойства алканов