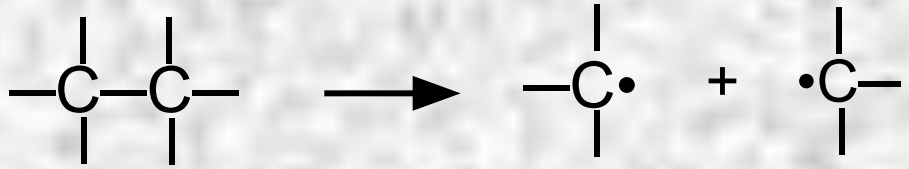
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

1. Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов.
2. Реакции замещения предельных углеводородов. Механизм реакций.
3. Реакционная способность первичного, вторичного и третичного атомов водорода.
4. Устойчивость промежуточных радикалов и направление реакции.

1. Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов

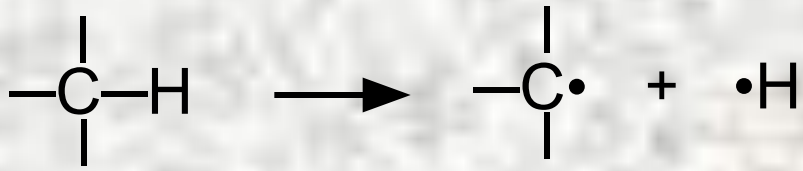
В алканах имеется два типа связей: С–С и С–Н связи. Для их разрыва требуется большое количество энергии, поэтому алканы при обычных условиях мало реакционно-способны:

1. Разрыв С – С– связи:



$\Delta H = 350$ *кДж/моль*

2. Разрыв С – Н– связи:



$\Delta H = 415$ *кДж/моль*

2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКАНОВ.
Механизм реакций

2.1 Галогенирование

Общая схема: $R\text{-}H + X_2 \longrightarrow R\text{-}X + HX$ (X= F, Cl, Br, J)

Реакционная способность: **F >> Cl > Br >> J**

Механизм галогенирования:

Наблюдаемые факты:

1) реакция не идет в темноте при 20 ^{0}C
2) реакция легко идет в темноте при 250 ^{0}C
3) легко идет на свету при 20 ^{0}C
4) присутствие кислорода замедляет реакцию

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

Суммарная реакция: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

1. $Cl{:}Cl \xrightarrow{h\nu} Cl\bullet + Cl\bullet$ } инициирование цепи

2. $Cl\bullet + CH_4 \rightarrow HCl + \bullet CH_3$
3. $CH_3\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$

} рост цепи

4. $2Cl\bullet \rightarrow Cl_2$
5. $Cl\bullet + CH_3\bullet \rightarrow CH_3Cl$
6. $CH_3\bullet + \bullet CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3$

} обрыв цепи

ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

Вывод:

<u>Хлорирование метана</u> – ***цепная реакция, т.е. реакция, включающая ряд стадий, каждая из которых генерирует реакционноспособную частицу, вызывающую следующую стадию.***

Галогенирование алканов протекает по такому же механизму, как и галогенирование метана:

(1) $X_2 \xrightarrow[\text{или УФ-свет}]{250–400\ ^{o}C} 2X\bullet$

(2) $X\bullet + RH \longrightarrow HX + R\bullet$

3) $R\bullet + X_2 \longrightarrow RX + X\bullet$

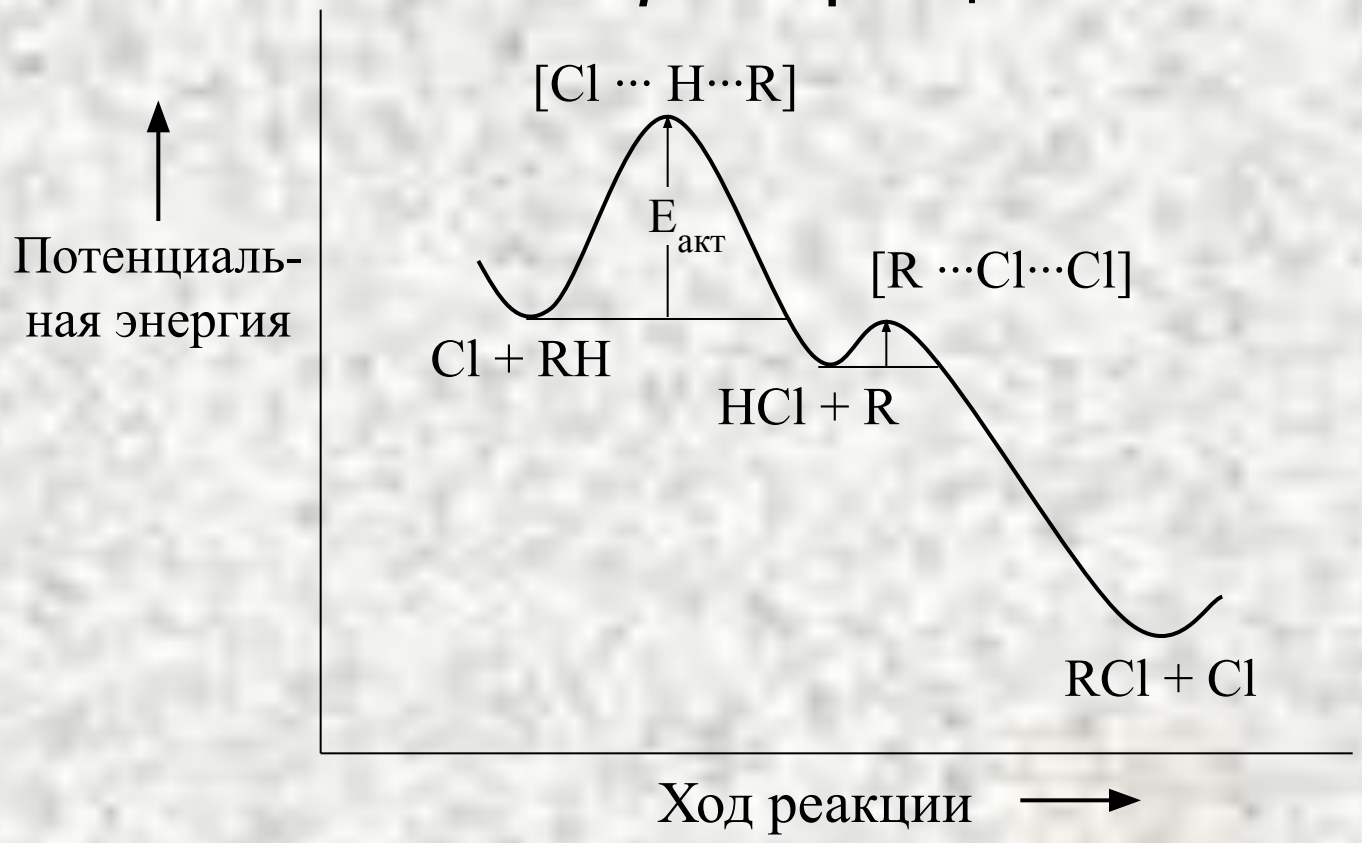
Стадии роста цепи

затем (2), (3), (2), (3) и т. д. до обрыва цепи

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЛКАНОВ.
ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ КРИВАЯ РЕАКЦИИ

Из двух стадий роста цепи стадия (2) - **образование радикала R•** - протекает медленнее, чем стадия (3), и, следовательно, она **определяет** скорость всей реакции.

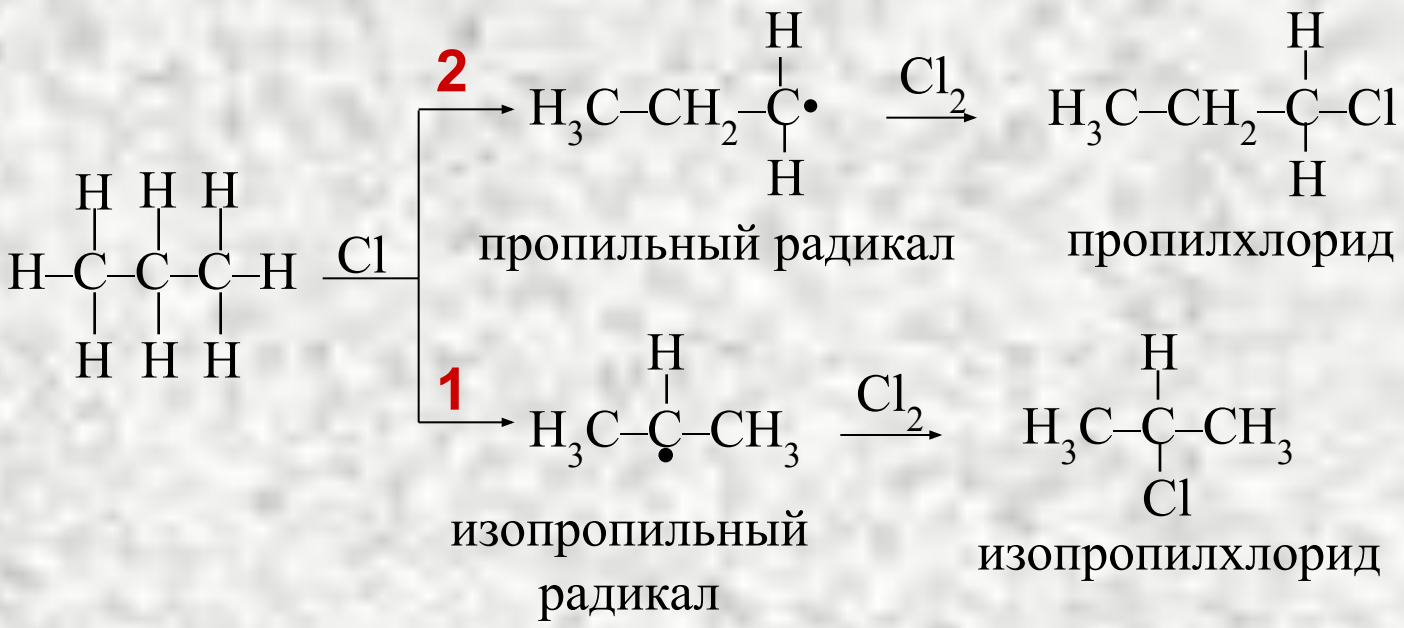
Сказанное иллюстрирует *энергетическая диаграмма* реакции:



ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Проблема ориентации возникает всякий раз, когда реагент может атаковать различные по реакционной способности положения в молекуле изучаемого соединения.

Пример: **хлорирование пропана**



Вопрос? Какой путь предпочтительнее: **1** ***или*** **2**

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Поскольку *скоростьопределяющей* стадией является ***стадия образования промежуточного алкильного радикала R•***, направление реакции, т. е. какой алкилгалогенид: ***пропилхлорид*** или ***изо-пропилхлорид*** образуется в большем количестве, зависит от относительных скоростей, с которыми образуются пропильный и изопропильный радикалы.

Легкость же образования промежуточных радикалов определяется их устойчивостью: ***чем устойчивее раликал, тем легче он образуется***

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

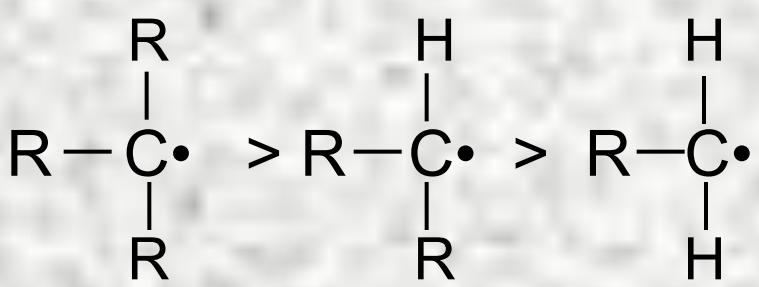
Как общее правило можно принять:

«Реакция идет тем легче, чем легче образуются характеризующие её промежуточные продукты – радикалы или ионы. Если реакция может пойти в нескольких направлениях, то преимущественным будет путь, ведущий через частицы, требующие меньше энергии для своего образования, т. е более устойчивые».

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Ряд изменения устойчивости радикалов:

третичный > вторичный > первичный



Отсюда следует, что легче всего замещение атомов водорода идет у третичного углеродного атома, затем у вторичного и далее у первичного:

Например, в случае хлорирования соотношение между скоростями замещения (при 300 ^{0}C) при первичном, вторичном и третичном атомах равно:

1: 3,25 : 4,3

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

Ряд изменения устойчивости радикалов:

***Примечание*:**

Сказанное не означает, однако, что количество изопропилхлорида, образующегося в реакции хлорирования пропана будет в 3 раза больше количества пропилхлорида, поскольку при расчете ожидаемого состава продуктов реакции необходимо также учитывать число каждого вида атомов водорода в молекуле:

$$\frac{\text{пропилхлорид}}{\text{изопропилхлорид}} = \frac{1 \cdot \text{число первичных H}}{3{,}25 \cdot \text{число вторичных H}} =$$

$$= \frac{1 \cdot 6}{3{,}25 \cdot 2} = \frac{6}{6{,}5}$$, что эквивалентно $\frac{48\%}{52\%}$

При образовании полигалоидных производных атомы хлора преимущественно замещают водород у одного и того же или у соседних атомов углерода (Марковников).

2. Нитрование алканов разб. HNO_3 при нагревании (Коновалов 1888г.)

1. $HO\text{-}NO_2 \xrightarrow{t^0} HO\bullet + \bullet NO_2$

   азотная к-та

2. $HO\bullet + R\text{-}H \longrightarrow R\bullet + H_2O$

3. $R\bullet + \bullet NO_2 \longrightarrow R\text{-}NO_2$

   Нитроалкан

Реакция сопровождается образованием полинитро-соединений и окислительными процессами. Замещение легче идет у третичного атома углерода.

В промышленности распространено нитрование парами азотной кислоты при 250-500 °С – *парофазное нитрование*. Процесс сопровождается крекингом и окислением алканов.

3. Сульфохлорирование алканов

Схема реакции: $\mathbf{R\text{-}H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2Cl + HCl}$

Механизм реакции:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\bullet$$

$$R\text{-}H + Cl\bullet \longrightarrow R\bullet + HCl$$

$$R\bullet + SO_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2\bullet$$

$$R\text{-}SO_2\bullet + Cl_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2Cl + Cl\bullet$$

и т.д.

4. Сульфоокисление

$$R\text{-}H + SO_2 + ½O_2 \longrightarrow R\text{-}SO_2OH$$

$$R\text{-}SO_2OH \xrightarrow{NaOH} R\text{-}SO_2ONa$$

РЕАКЦИЯ СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ

Реакция сульфохлорирования алканов впервые была использована в Германии в 1939-1940 гг. для получения заменителей мыла.

Образующиеся при сульфохлорировании алканов хлорангидриды сульфокислот $R\text{-}SO_2Cl$ действием соды превращаются в соли сульфокислот, которые применяют как стиральные порошки:

$$R\text{-}SO_2Cl \xrightarrow{NaOH} R\text{-}SO_2ONa \qquad (R = C_{12} - C_{18})$$

хлорангидрид сульфокислоты — сульфонат натрия

5. Окисление алканов

1. $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 891$кДж/моль

2. $R\text{-}H \xrightarrow{[O]}$ {альдегиды, кетоны, спирты, кислоты}

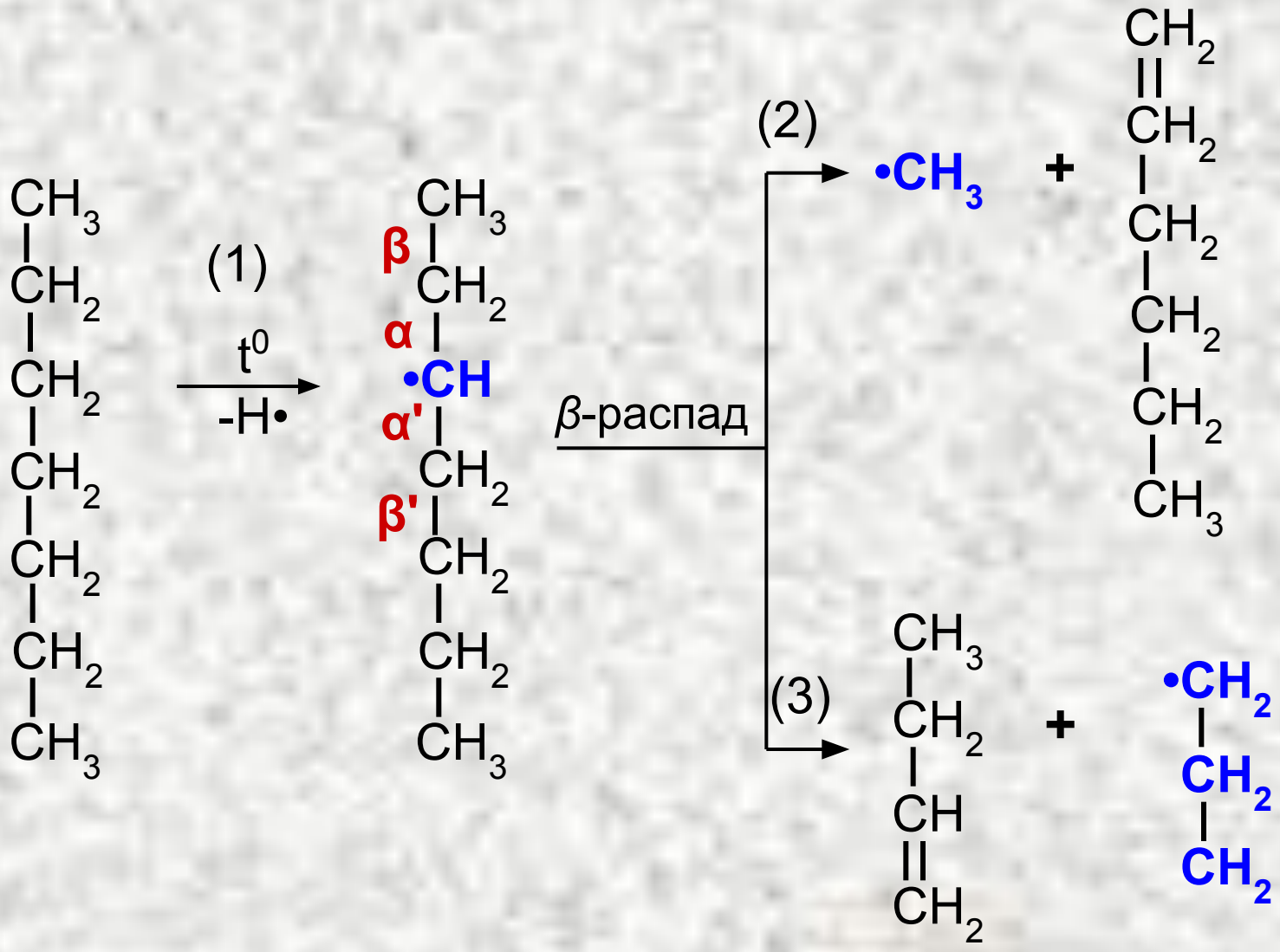
6. Крекинг

Крекинг – процесс расщепления высокомолекулярных углеводородов на более простые низкомолекулярные (низкокипящие) соединения:

алкан $\longrightarrow$ алкан + алкен

высокомол. низкомол.

КРЕКИНГ
(распад по *β*-связям)



ТИПЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАДИКАЛОВ

В общем случае образующиеся в процессе крекинга свободные радикалы способны к трем основным химическим превращениям:

1) *распаду*

$$R\overset{\beta}{-}CH_2\overset{\alpha}{-}CH_2\bullet \longrightarrow R\bullet + CH_2{=}CH_2$$

2) *соединению*

$$2\,R-CH_2-CH_2\bullet \longrightarrow R-CH_2-CH_2:CH_2-CH_2-R$$

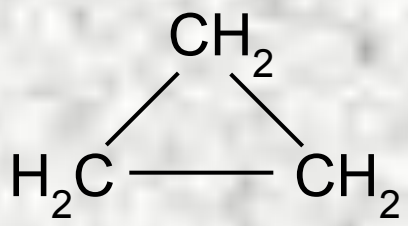
3) *диспропорционированию*

$$\overset{\beta'}{CH_3}-\overset{\alpha'}{CH_2}-CH_2\bullet + \bullet\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH}(H)-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + \bullet CH_2-\overset{\bullet}{C}H-CH_3$$

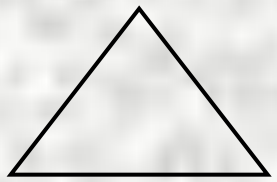
$$\downarrow$$

$$CH_2{=}CH-CH_3$$

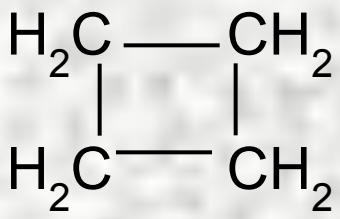
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
(ЦИКЛОАЛКАНЫ)



или



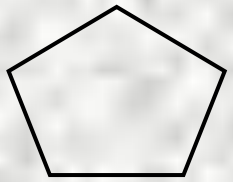
ЦИКЛОПРОПАН



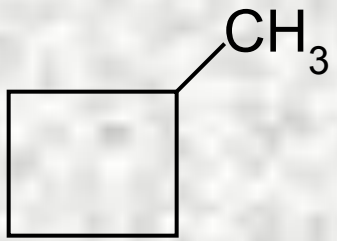
или

ЦИКЛОБУТАН

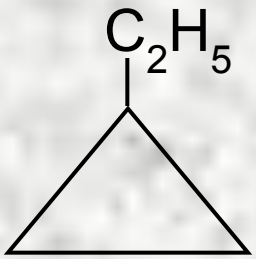
1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ЦИКЛОАЛКАНОВ



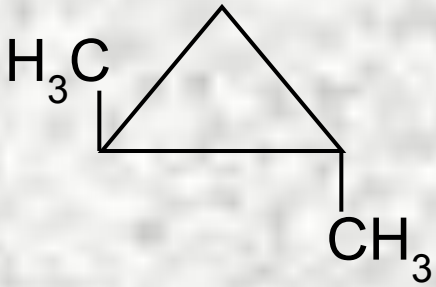
Циклопентан



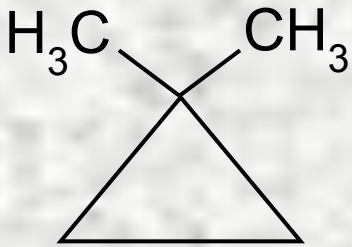
Метилциклобутан



Этилциклопропан



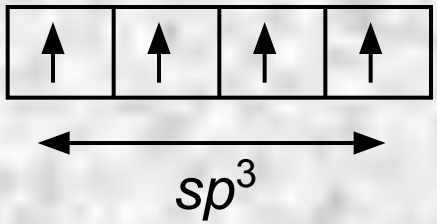
транс-1,2-диметилциклопропан

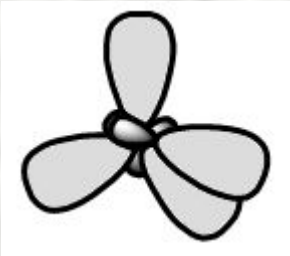


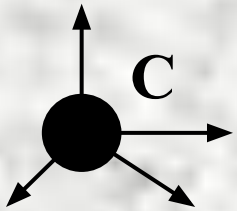
1,1-диметилциклопропан

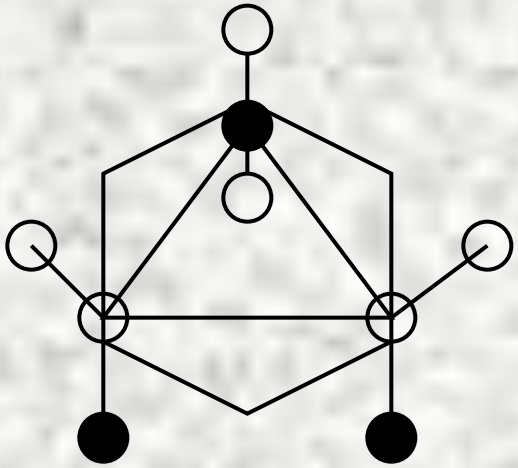
СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Теория напряжения Байера (1885г)









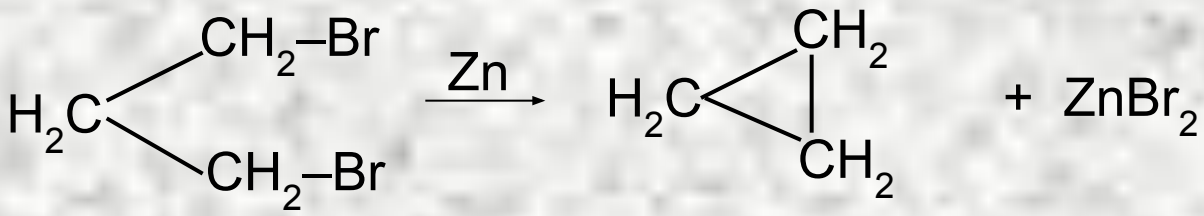
$$\alpha = \frac{109{,}5^0 - 60^0}{2} = \mathbf{24{,}75^0}$$

$$\alpha = \frac{\mathbf{109{,}5^0 - 90^0}}{\mathbf{2}} = \mathbf{9{,}75^0}$$

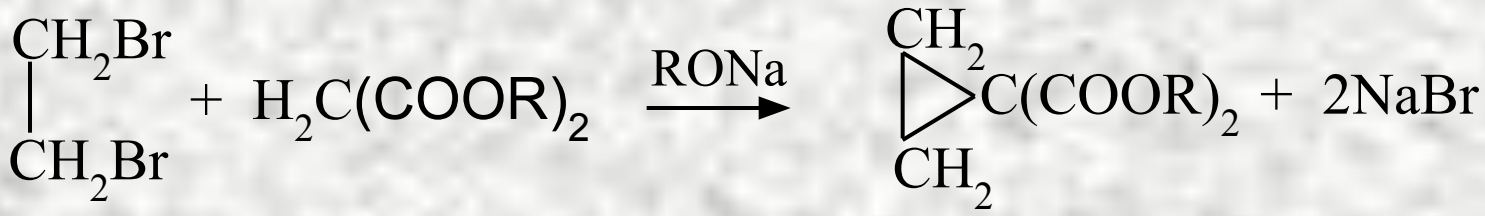
Напряжение в циклопропане и циклобутане

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

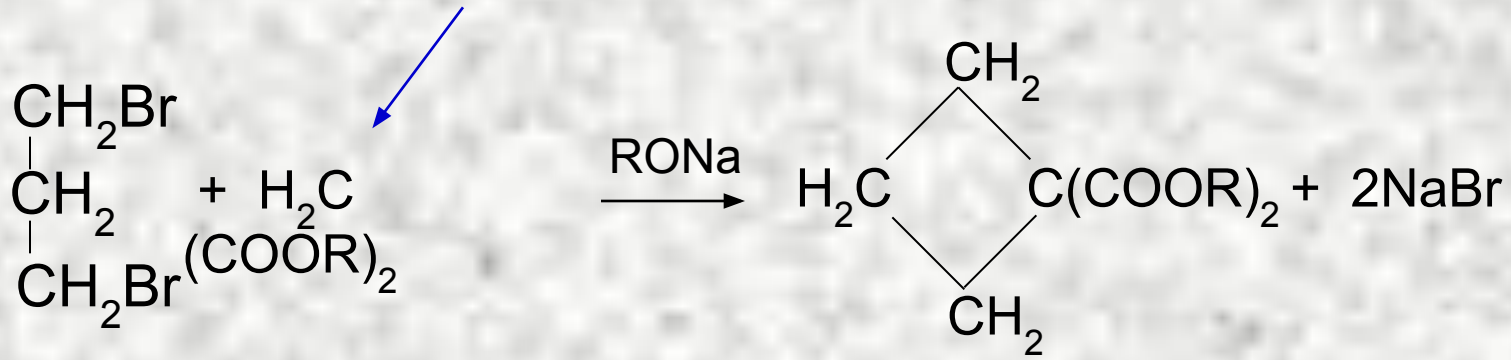
2.1 *Дегалогенирование дигалогенпроизводных*



2.2 Взаимодействие дигалогенпроизводных с натриймалоновым эфиром

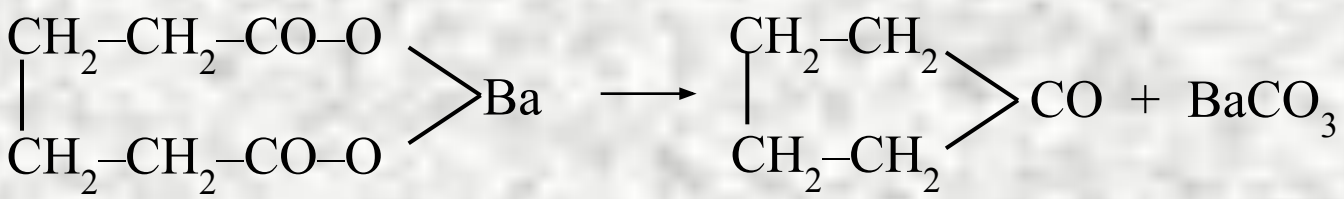


натриймалоновый эфир



2.3 Декарбоксилирование солей двухосновных кислот

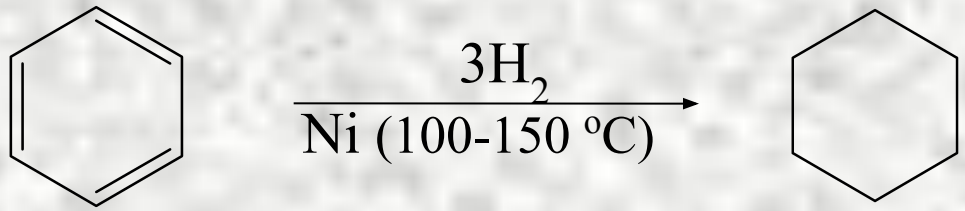
Этот метод применим для получения соединений с 5,6 и более циклами



адипинат бария циклопентанон

2.4 Специальные методы получения циклоалканов

Существуют специальные методы получения алициклических соединений, например, гидрирование соответствующих ароматических соединений и др.



Бензол циклогексан

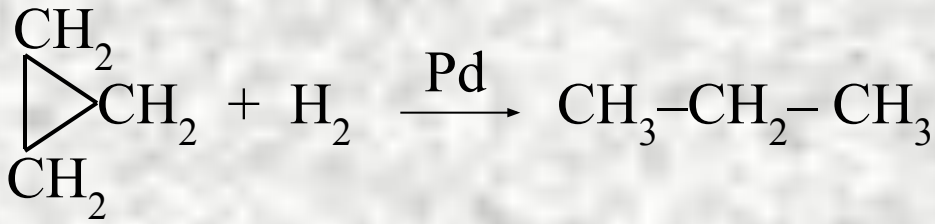
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклические соединения обычно имеют ***более высокую*** *температуру кипения и плавления и большую плотность по сравнению с аналогично построенными соединениями жирного ряда с тем же числом углеродных атомов.*

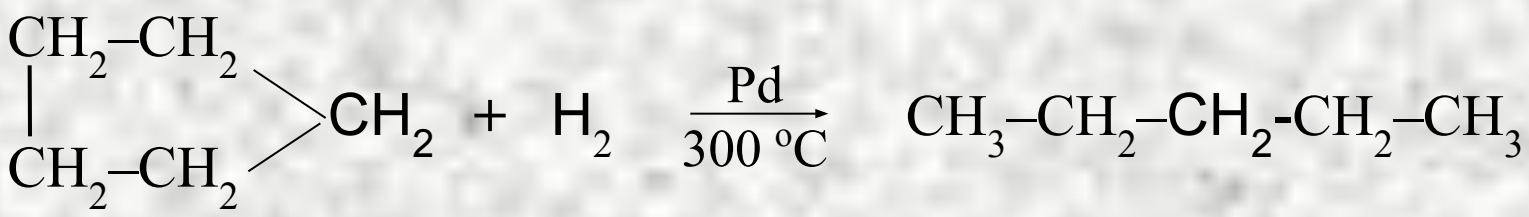
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Химические свойства циклоалканов зависят от величины цикла. Соединения с малым размером (**3-,4-членные**) неустойчивы и легко разрываются. Для них характерны ***реакции присоединения***, что сближает их с непредельными соединениями. Наиболее устойчивы соединения с **пяти-** и **шести**членными циклами. Они вступают в обычные для парафинов реакции замещения:

4.1 Гидрирование

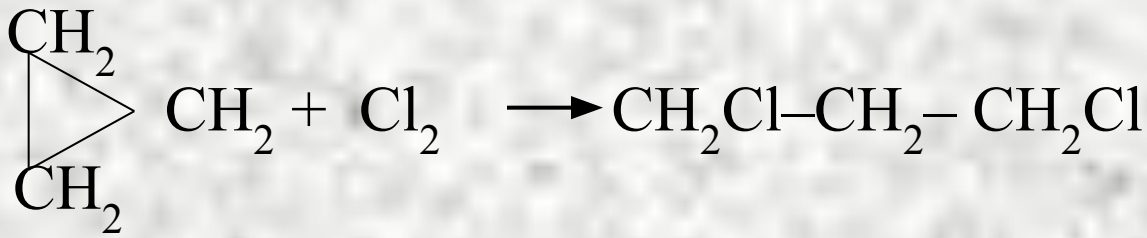


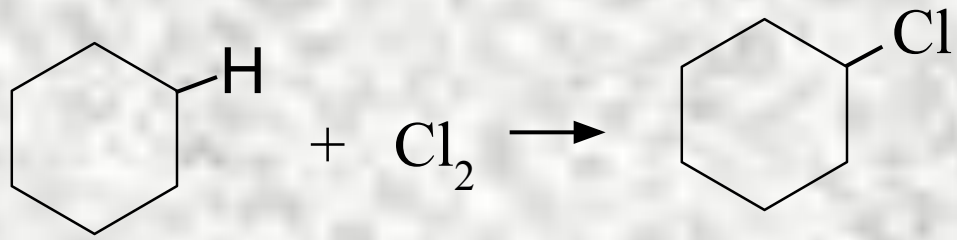
Гидрирование



Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах, а соединения с шестичленными циклами при этих условиях дегидрируются и превращаются в ароматические

4.2 Галогенирование

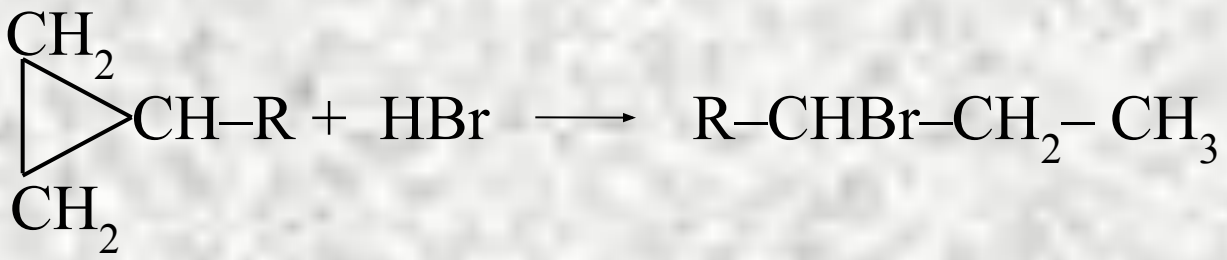




циклогексан хлорциклогексан

4.3 Действие галогеноводородов

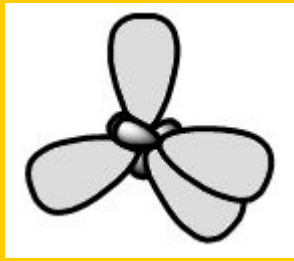
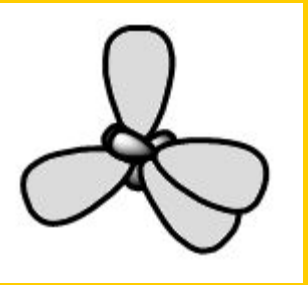
Циклопропан и его гомологи реагируют с галогено-водородами с разрывом цикла (действует пр. Марковникова):



Циклолалканы с большим числом углеродных атомов с галогеноводородами не реагируют.

ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ. ПРИМЕНЕНИЕ

Циклопропан – газообразное вещество с т.кип. –34 оС получают в промышленном масштабе обработкой 1,3-димхлорпропана цинковой пылью в этаноле. Он используется в качестве **ингаляционного анестези-рующего средства**.

Гомологи циклопентана содержатся в кавказских нефтях. Циклопентановое и циклопентеновое кольца входят в состав природных веществ – *простагландинов.*

Простагландины *являются регуляторами функций клетки и обладают гормональной активностью. Они находят применение в медицине, растениеводстве. Так, например, простагландин Е1 применяется при лечении бронхиальной астмы.*