

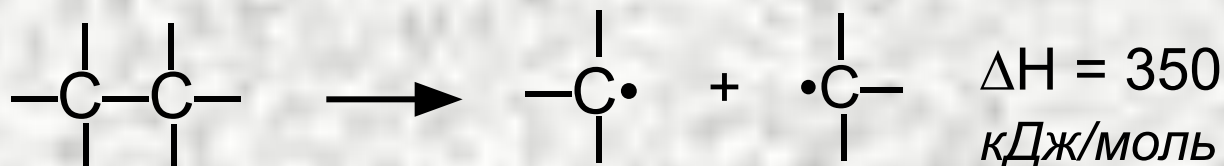
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

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.

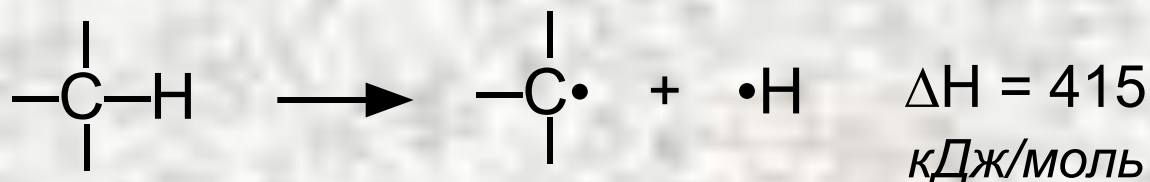
## 1. Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов

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

### 1. Разрыв C – C– связи:



### 2. Разрыв C – H– связи:



## 2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКАНОВ. Механизм реакций

### 2.1 Галогенирование



Реакционная способность:  $F \gg Cl > Br \gg J$

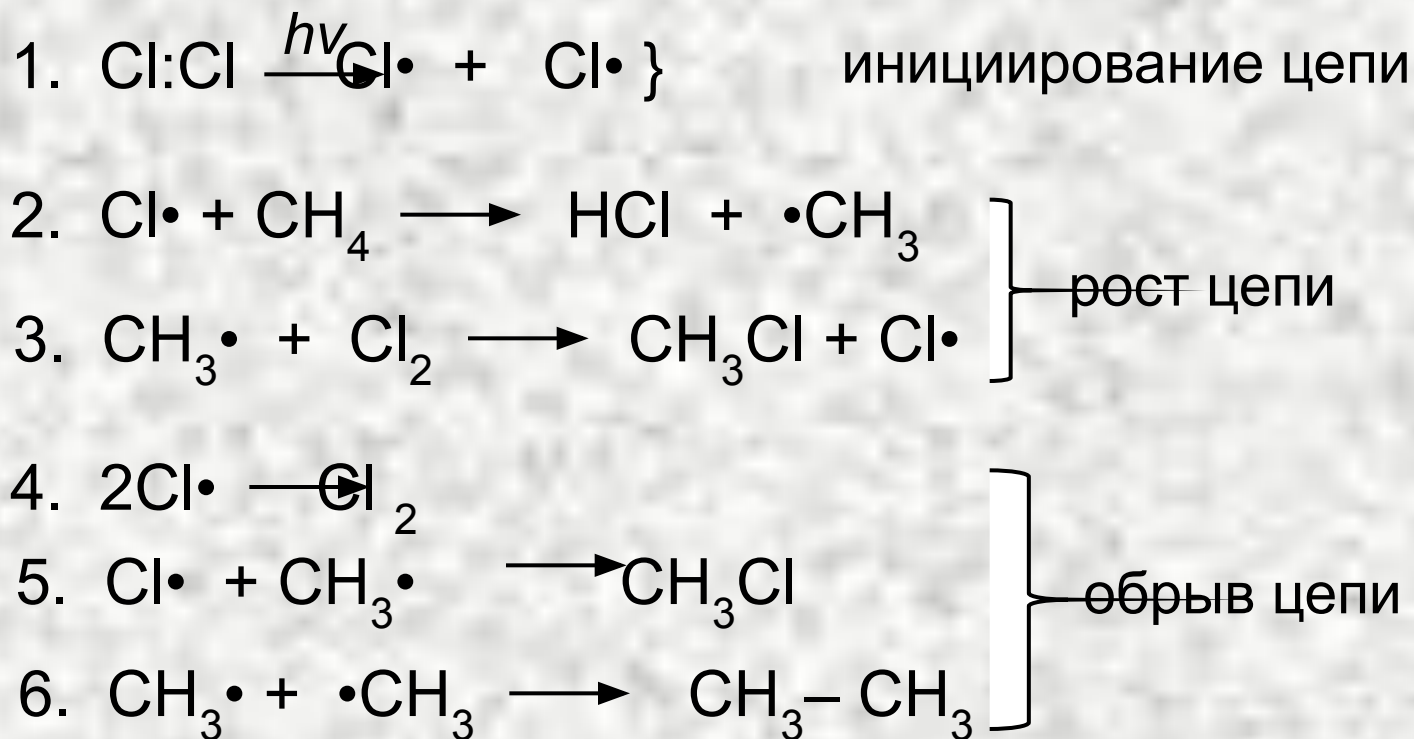
**Механизм галогенирования:**

*Наблюдаемые факты:*

- 1) реакция не идет в темноте при 20 °С
- 2) реакция легко идет в темноте при 250 °С
- 3) легко идет на свету при 20 °С
- 4) присутствие кислорода замедляет реакцию

# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

**Суммарная реакция:**  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

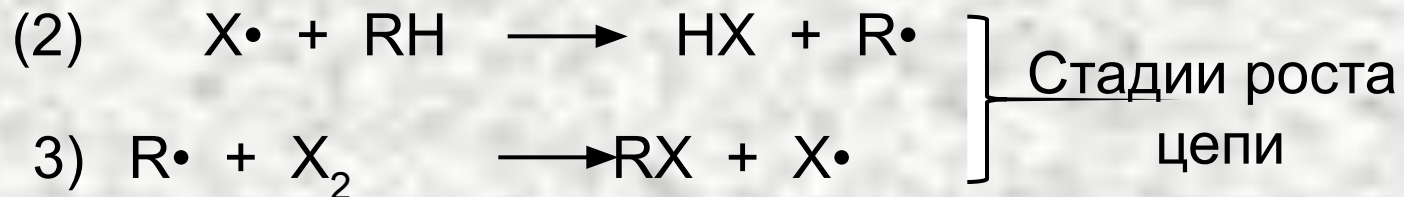
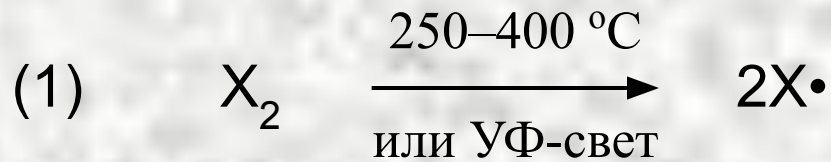


# ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

**Вывод:**

Хлорирование метана – 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:**



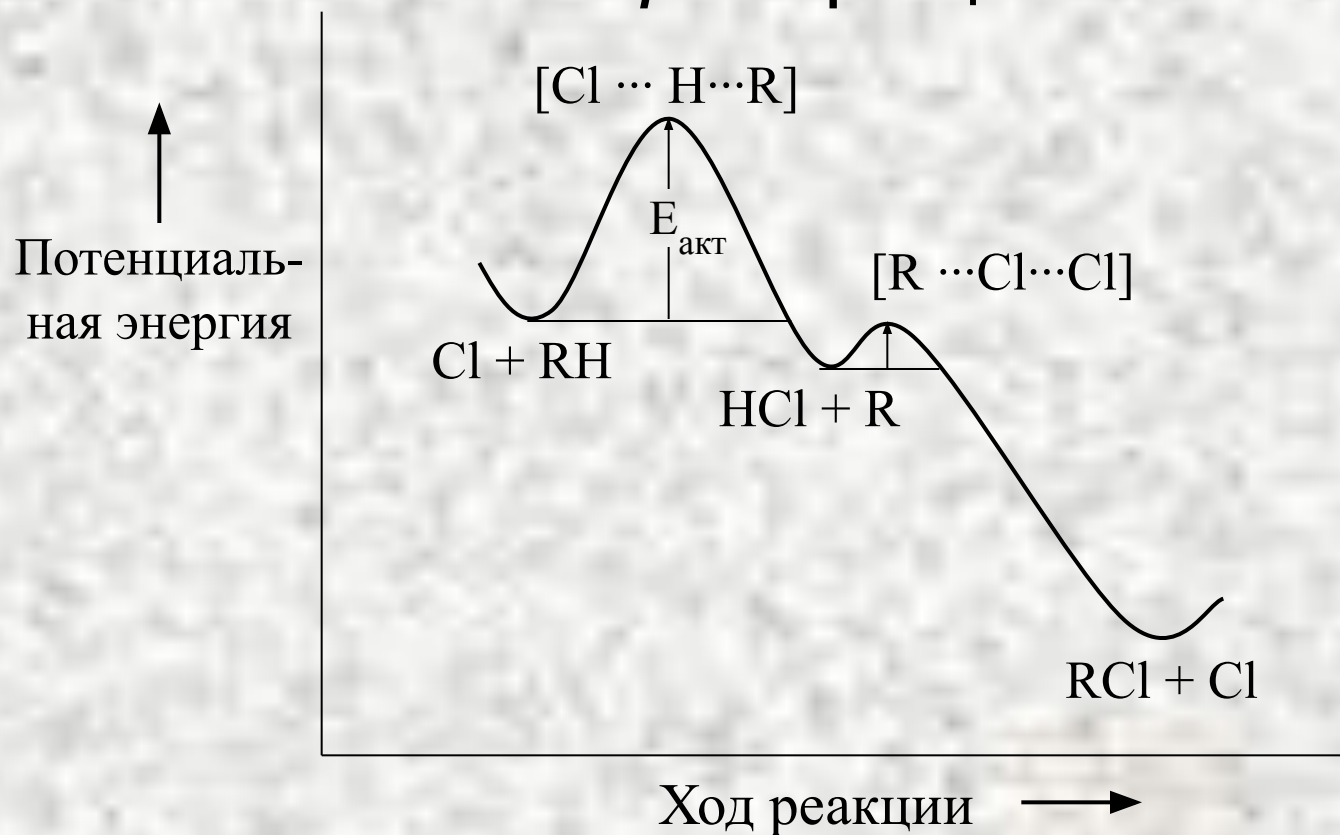
затем (2), (3), (2), (3) и т. д. до обрыва цепи



## 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.

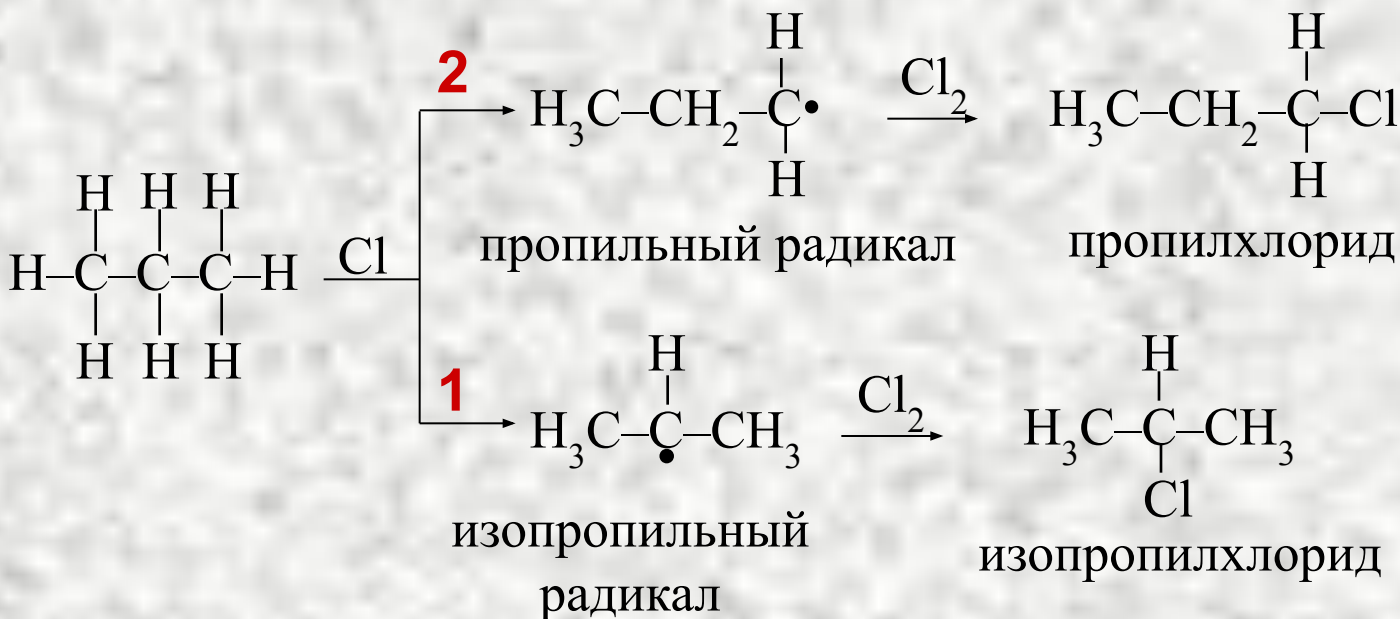
Сказанное иллюстрирует энергетическая диаграмма реакции:



## 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 *скоростью определяющей* 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 радикал, тем легче он образуется***

## ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

*Как общее правило можно принять:*

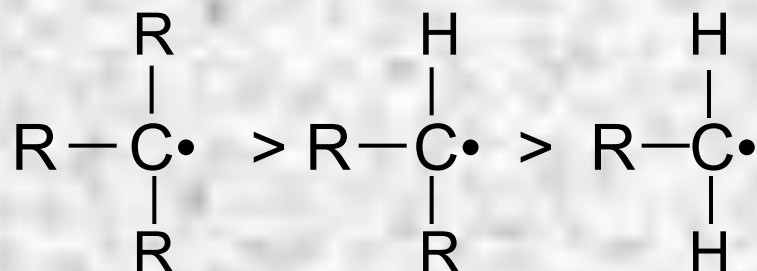
**«Реакция идет тем легче, чем легче образуются характеризующие её промежуточные продукты – радикалы или ионы. Если реакция может пойти в нескольких направлениях, то преимущественным будет путь, ведущий через частицы, требующие меньше энергии для своего образования, т. е. более устойчивые».**



## 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 °С) при первичном, вторичном и третичном атомах равно:

**1: 3,25 : 4,3**

## ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ:

### *Ряд изменения устойчивости радикалов:*

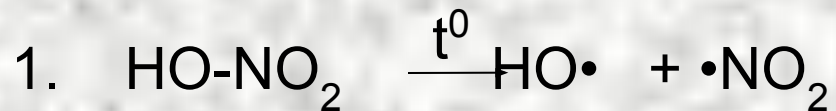
#### *Примечание:*

Сказанное не означает, однако, что количество изо-пропилхлорида, 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:

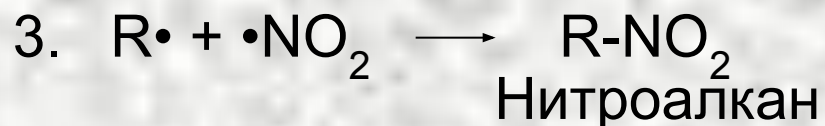
$$\frac{\text{пропилхлорид}}{\text{изопропилхлорид}} = \frac{1 \text{ число первичных Н}}{3,25 \text{ число вторичных Н}} =$$
$$= \frac{1 \cdot 6}{3,25 \cdot 2} = \frac{6}{6,5}, \text{ что эквивалентно } \frac{48\%}{52\%}$$

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

## 2. Нитрование алканов разб. $\text{HNO}_3$ при нагревании ( Коновалов 1888г.)



азотная к-та



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

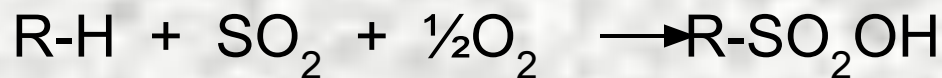
В промышленности распространено нитрование парами азотной кислоты при 250-500 °С – **парофазное нитрование**. Процесс сопровождается крекингом и окислением алканов.

### 3. Сульфохлорирование алканов



и т.д.

### 4. Сульфоокисление

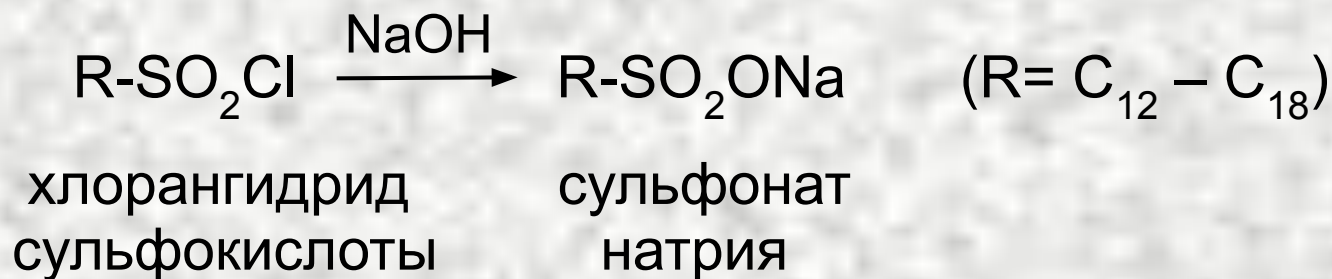




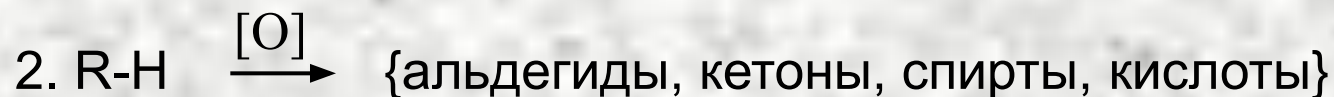
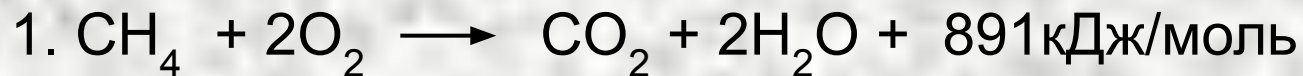
# РЕАКЦИЯ СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ

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

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



## 5. Окисление алканов



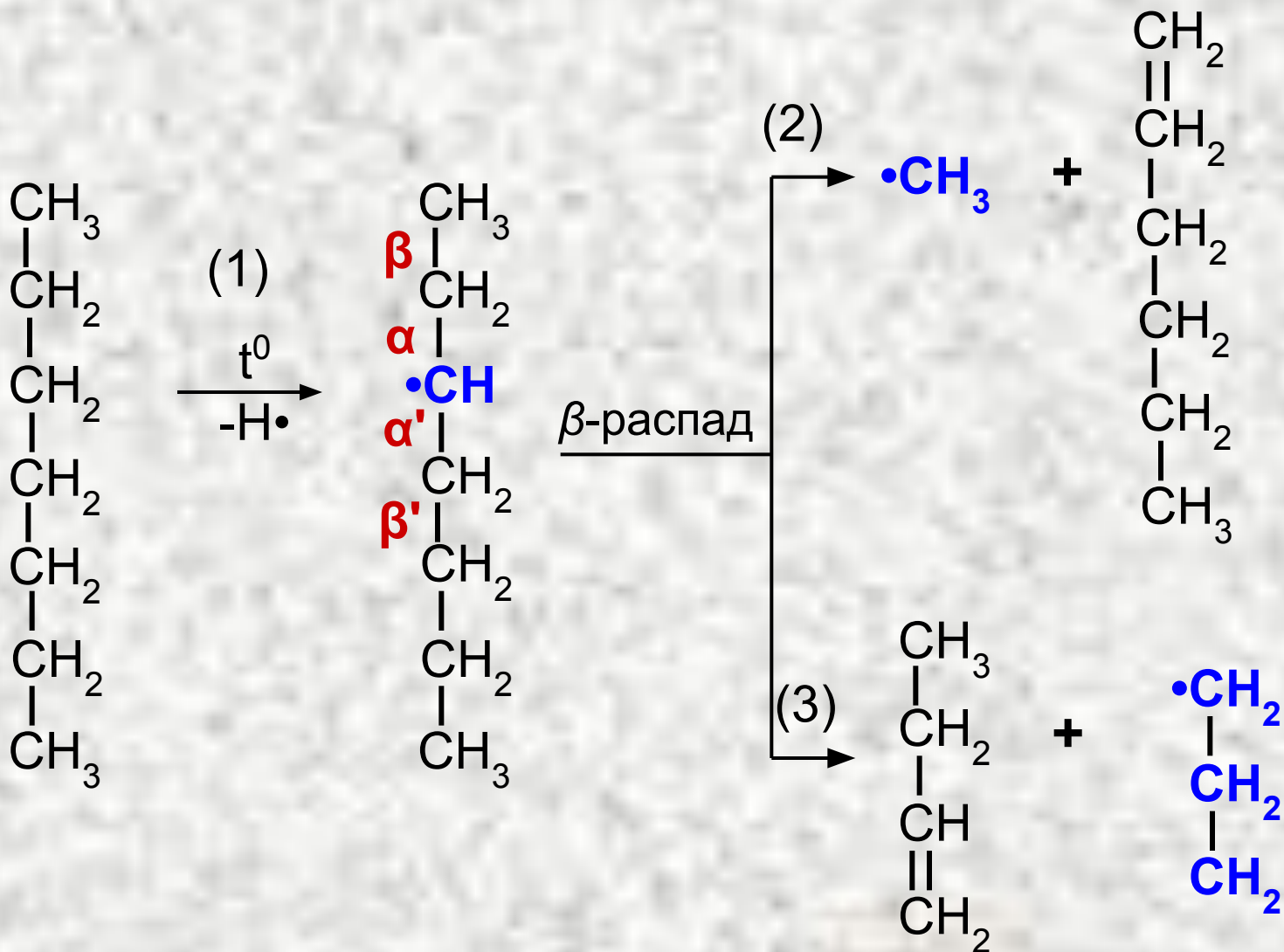
## 6. Крекинг

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



# КРЕКИНГ

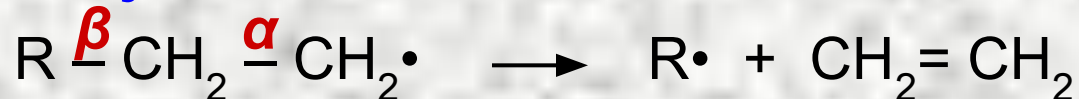
(распад по  $\beta$ -связям)



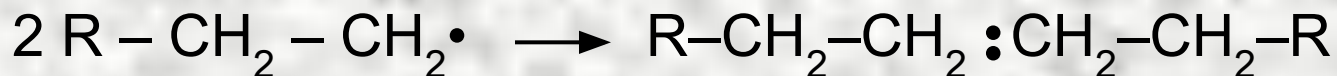
# ТИПЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАДИКАЛОВ

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

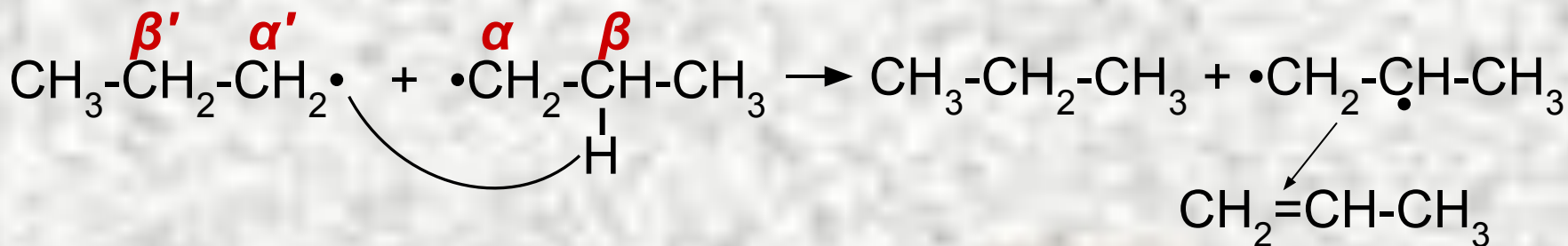
## 1) распаду



## 2) соединению

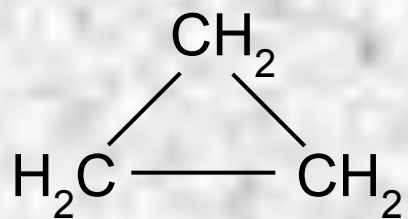


## 3) диспропорционированию

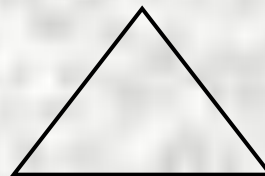




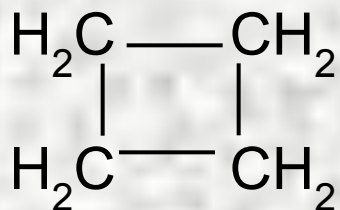
# ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)



*или*



*ЦИКЛОПРОПАН*

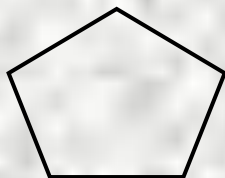


*или*

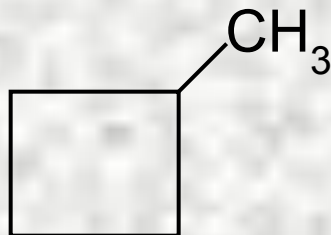


*ЦИКЛОБУТАН*

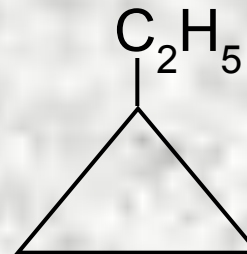
# 1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ЦИКЛОАЛКАНОВ



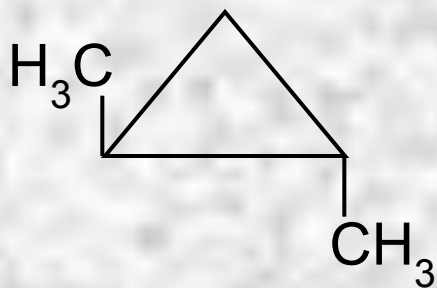
Циклопентан



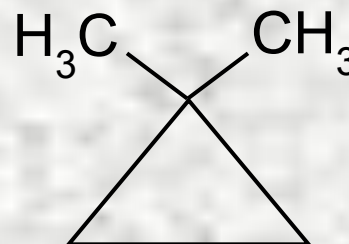
Метилциклобутан



Этилциклопропан



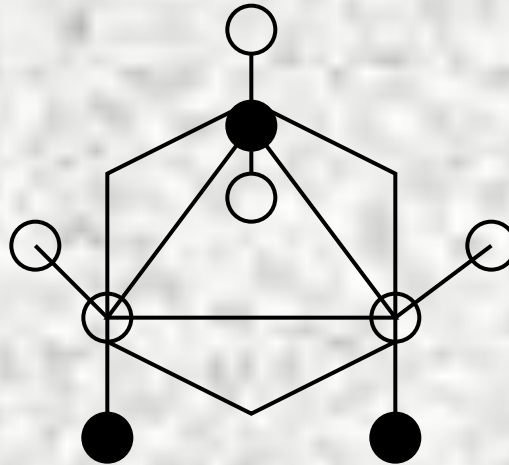
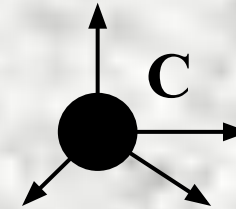
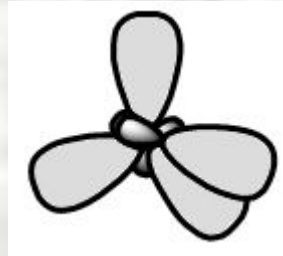
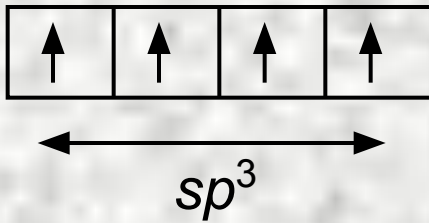
*транс*-1,2-диметилциклопропан



1,1-диметилциклопропан

# СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

## Теория напряжения Байера (1885г)



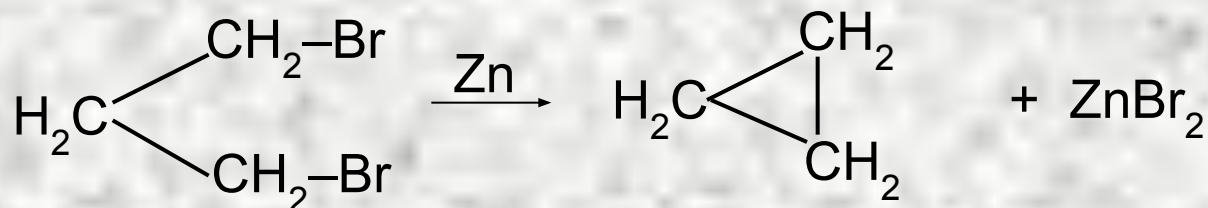
$$\alpha = \frac{109,5^{\circ} - 60^{\circ}}{2} = 24,75^{\circ}$$

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

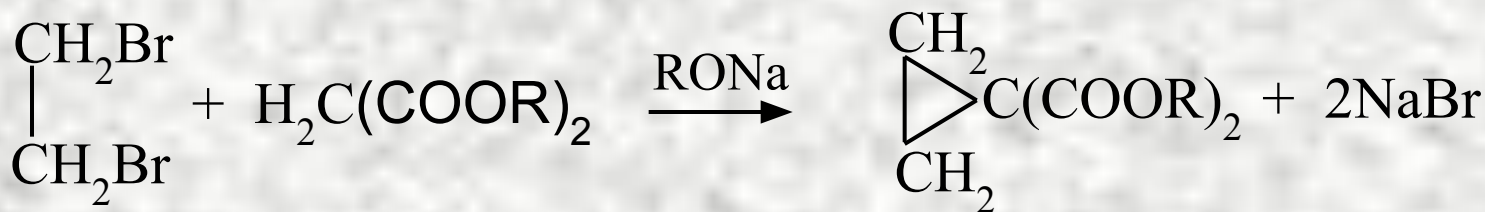
Напряжение в циклопропане и циклобутане

## 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

### 2.1 Дегалогенирование дигалогенпроизводных

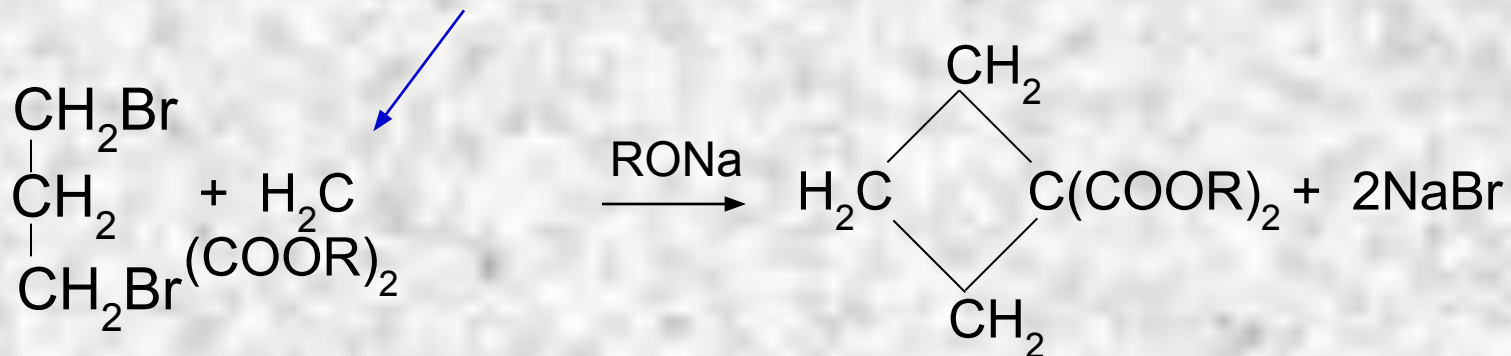


### 2.2 Взаимодействие дигалогенпроизводных с натриймалоновым эфиром



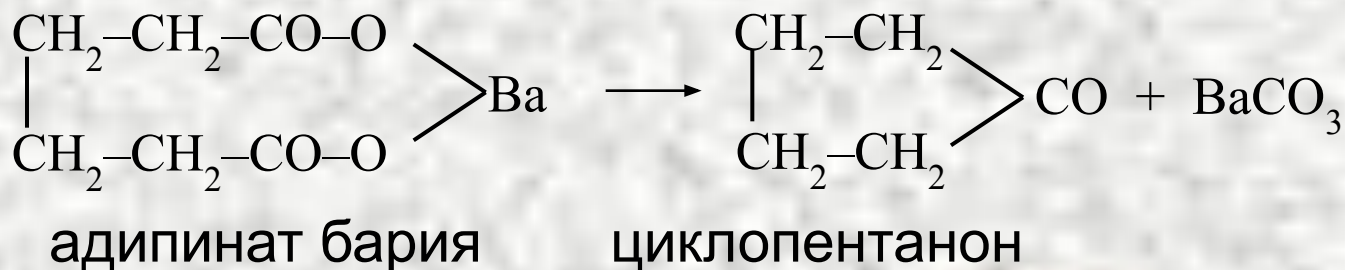


## натриймалоновый эфир



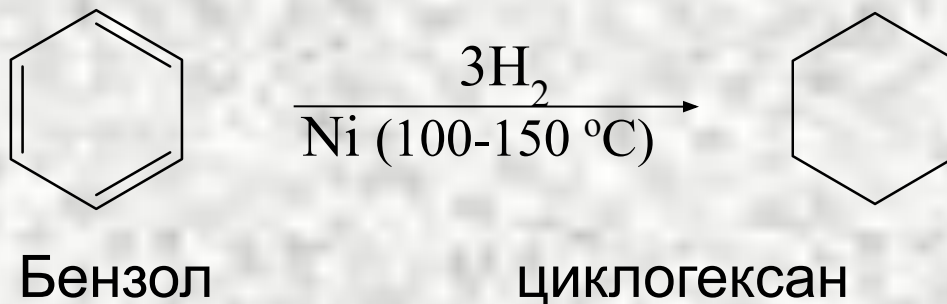
## 2.3 Декарбоксилирование солей двухосновных кислот

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



## 2.4 Специальные методы получения циклоалканов

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



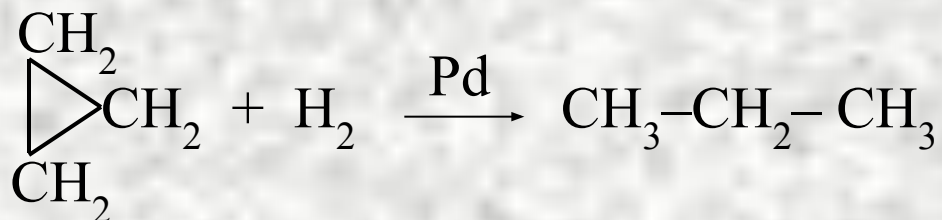
### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

*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

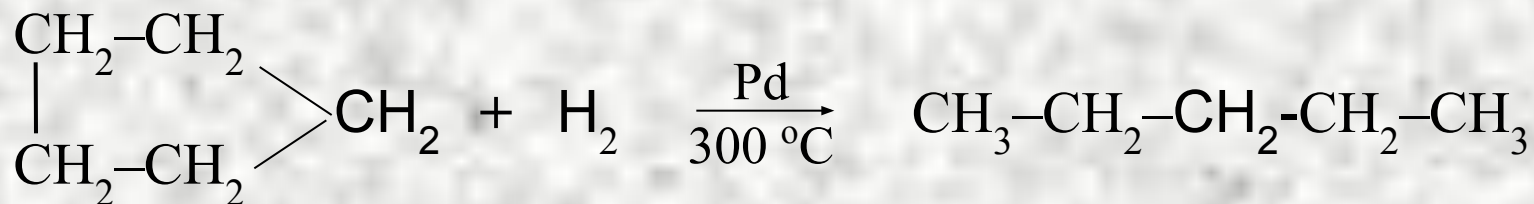
Химические свойства циклоалканов зависят от величины цикла. Соединения с малым размером (**3-,4-членные**) неустойчивы и легко разрываются. Для них характерны **реакции присоединения**, что сближает их с непредельными соединениями. Наиболее устойчивы соединения с **пяти-** и **шести**членными циклами.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

#### 4.1 Гидрирование



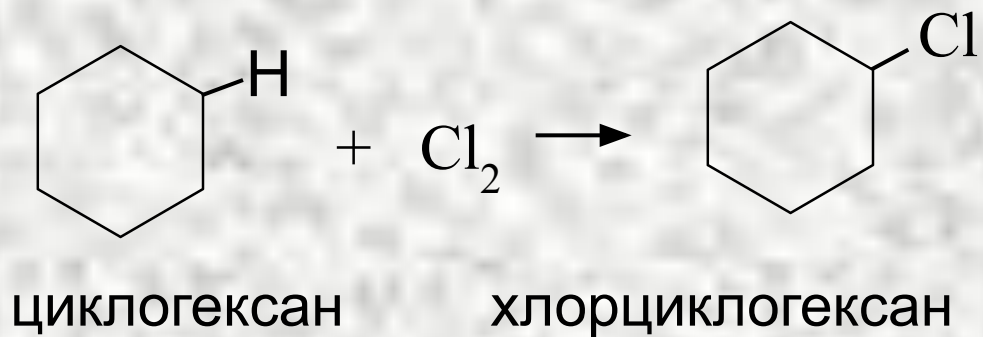
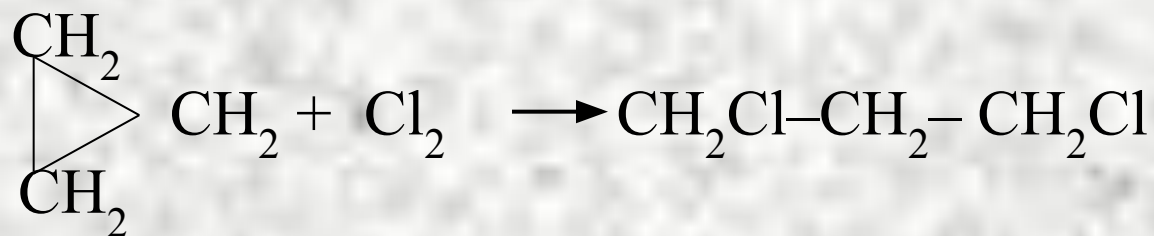


## Гидрирование



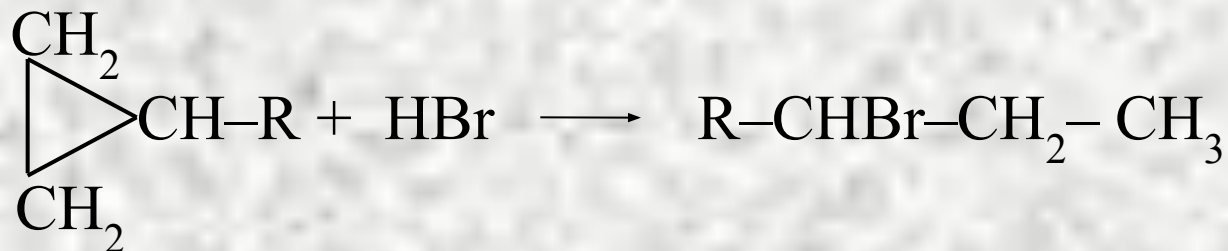
Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах, а соединения с шестичленными циклами при этих условиях дегидрируются и превращаются в ароматические

## 4.2 Галогенирование



### 4.3 Действие галогеноводородов

Циклопропан и его гомологи реагируют с галогеноводородами с разрывом цикла (действует пр. Марковникова):



Циклоалканы 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 анестезирующего 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 E1 применяется при лечении бронхиальной астмы.



