

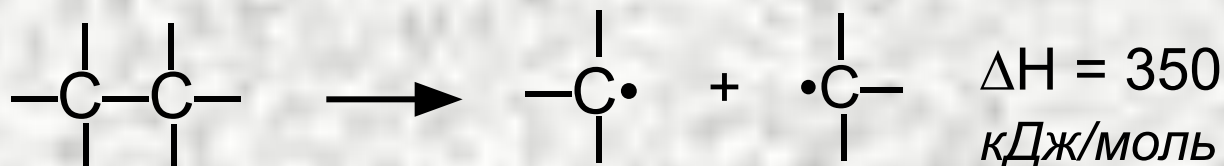
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

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.

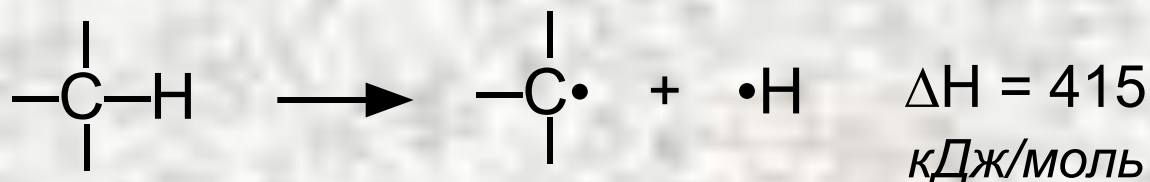
1. Общая характеристика реакционной способности предельных углеводородов

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

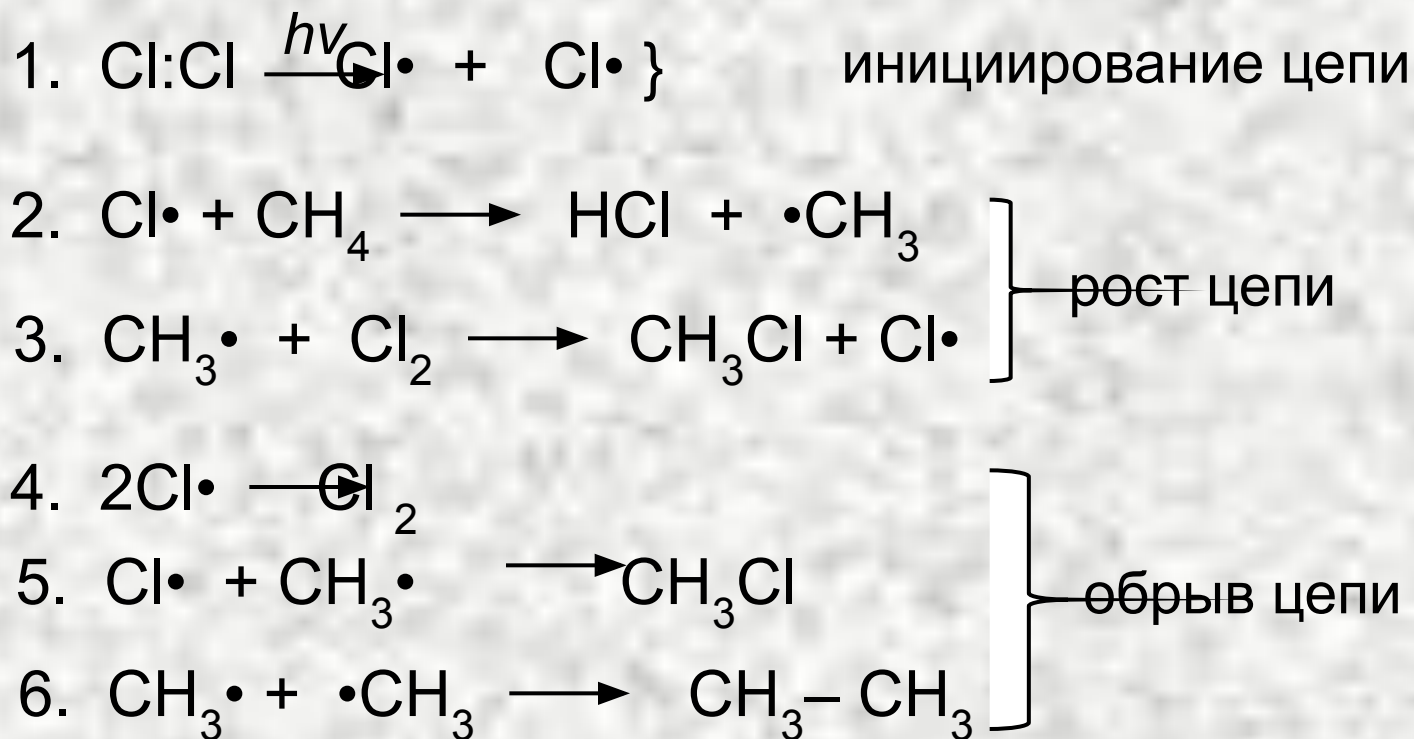
Механизм галогенирования:

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

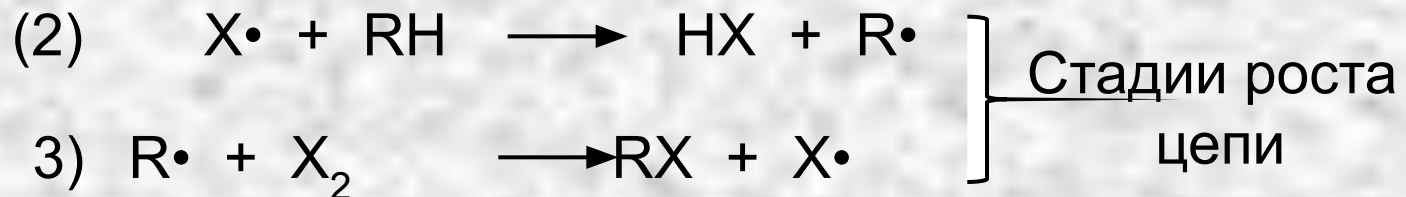
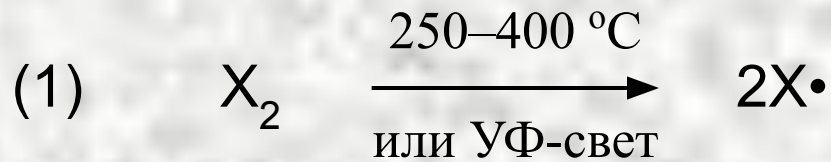


ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА:

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:

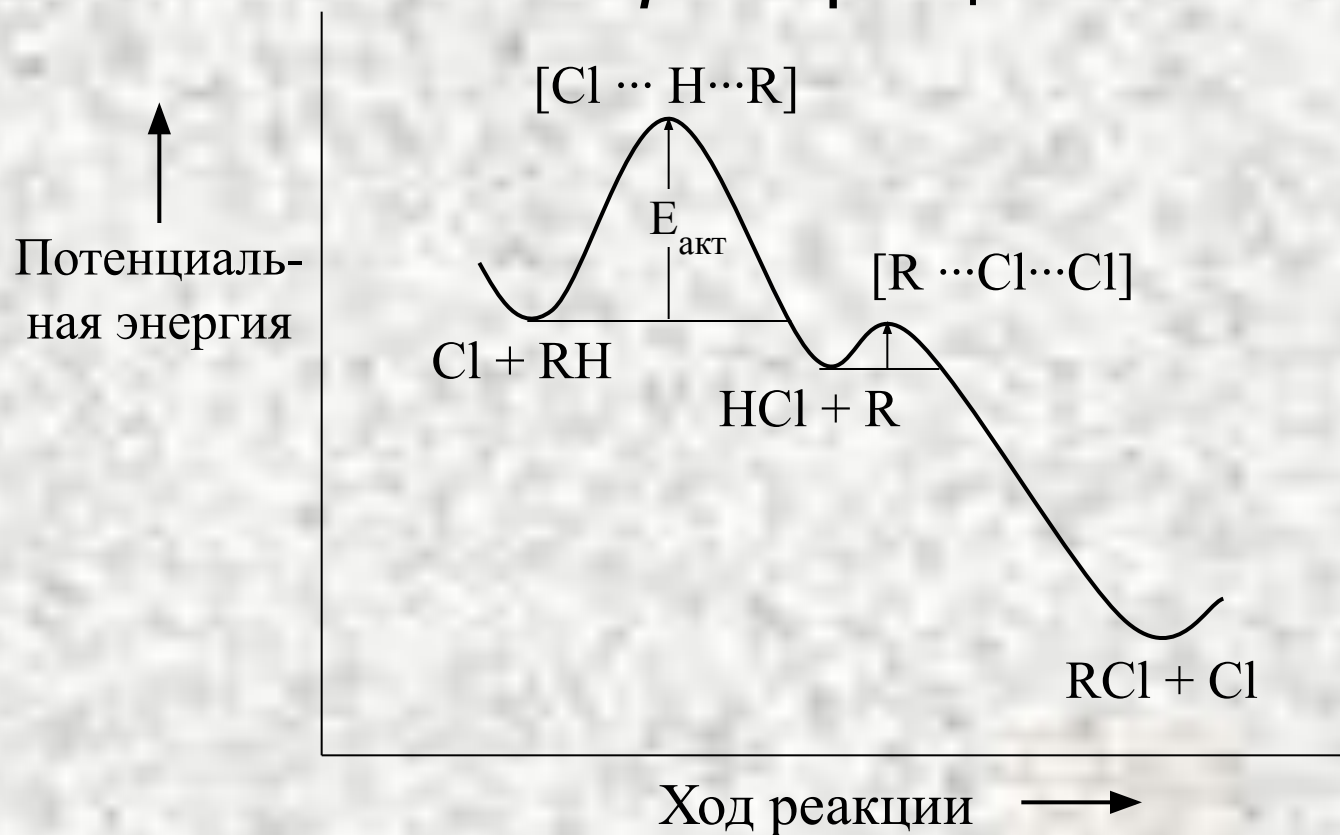


затем (2), (3), (2), (3) и т. д. до обрыва цепи

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.

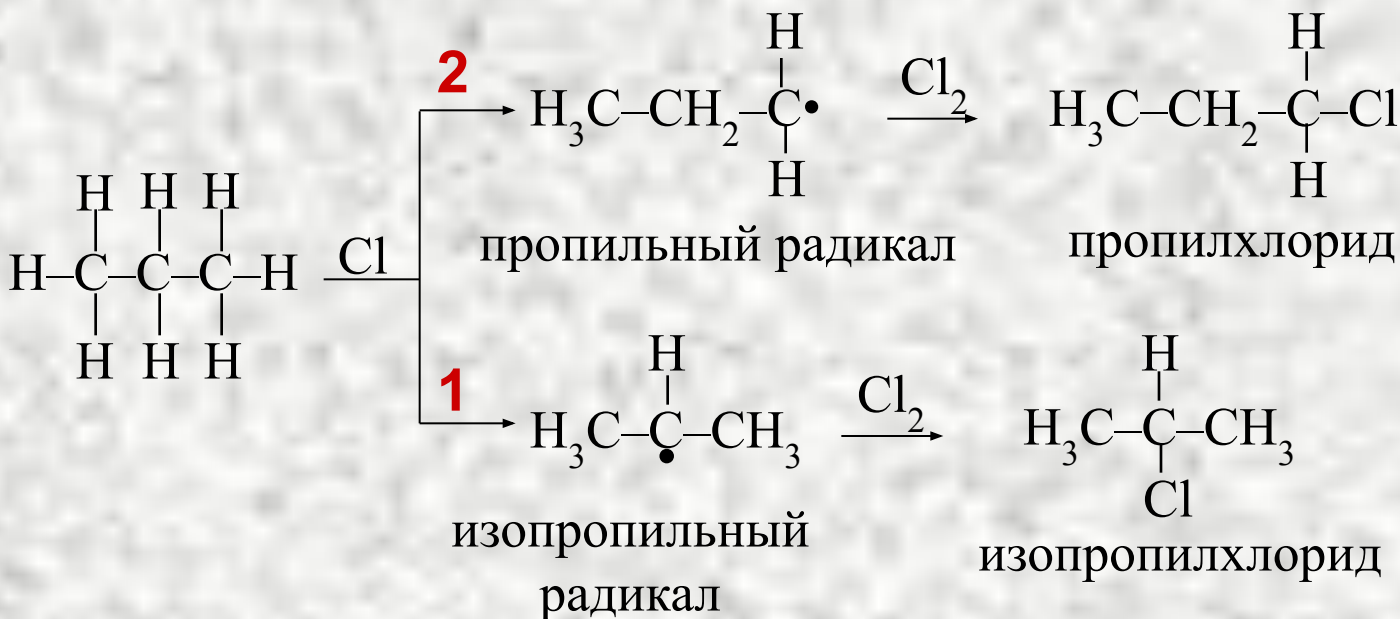
Сказанное иллюстрирует энергетическая диаграмма реакции:



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:

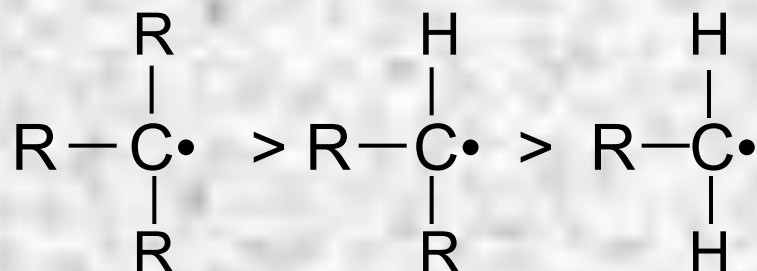
Как общее правило можно принять:

«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:

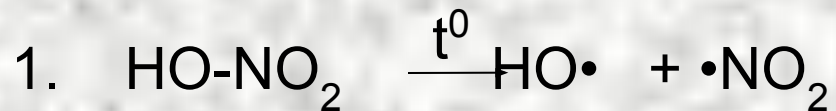
Примечание:

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:

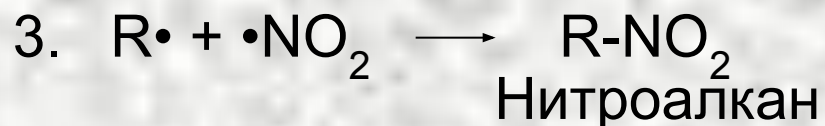
$$\frac{\text{пропилхлорид}}{\text{изопропилхлорид}} = \frac{1 \text{ число первичных Н}}{3,25 \text{ число вторичных Н}} =$$
$$= \frac{1 \cdot 6}{3,25 \cdot 2} = \frac{6}{6,5}, \text{ что эквивалентно } \frac{48\%}{52\%}$$

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

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



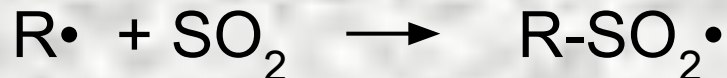
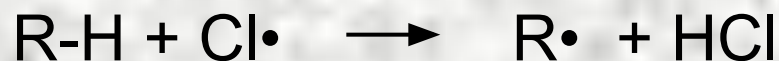
азотная к-та



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

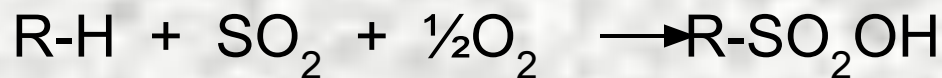
В промышленности распространено нитрование парами азотной кислоты при 250-500 °С – **парофазное нитрование**. Процесс сопровождается крекингом и окислением алканов.

3. Сульфохлорирование алканов



и т.д.

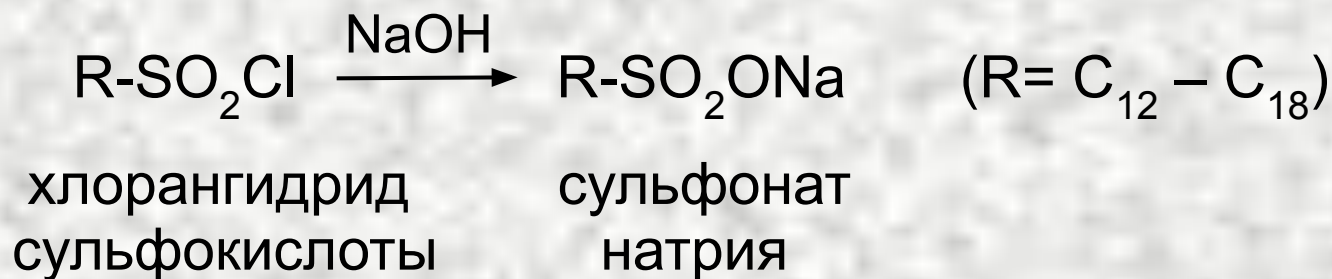
4. Сульфоокисление



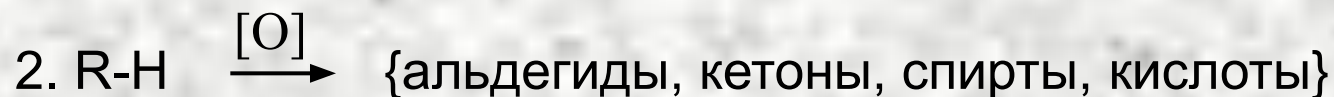
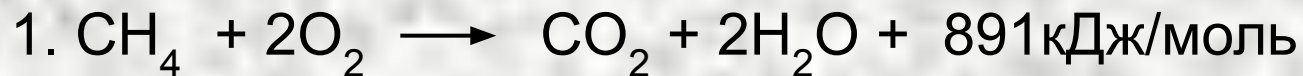
РЕАКЦИЯ СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ

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



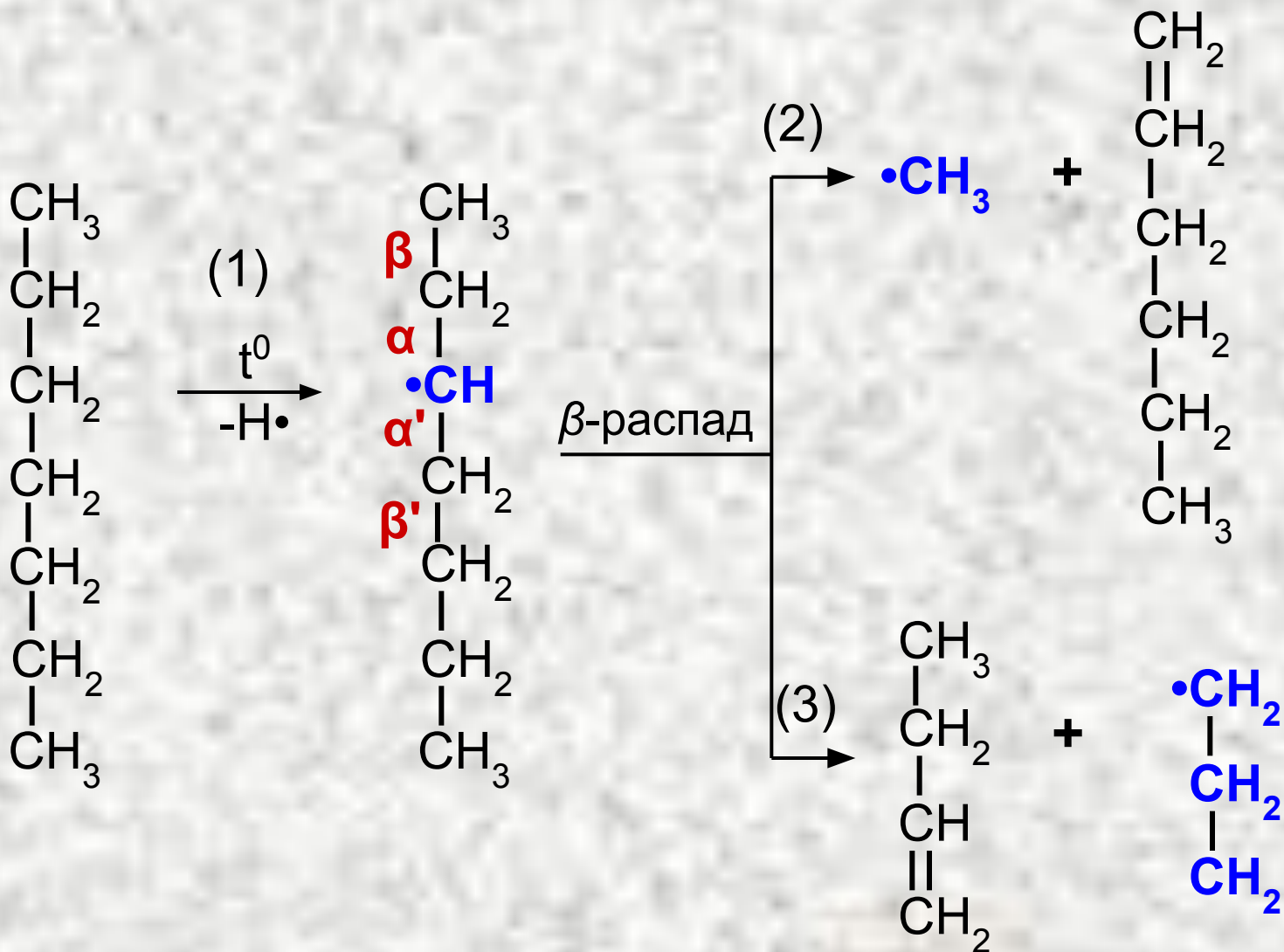
6. Крекинг

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



КРЕКИНГ

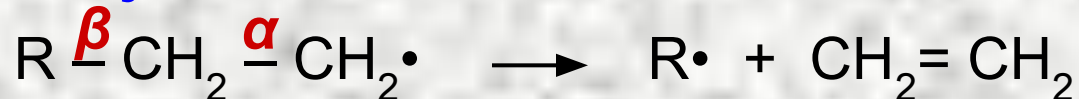
(распад по β -связям)



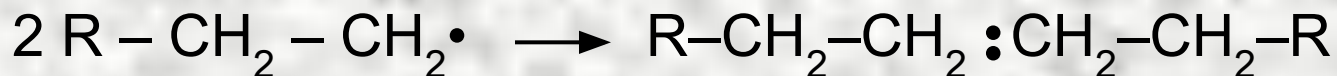
ТИПЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАДИКАЛОВ

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

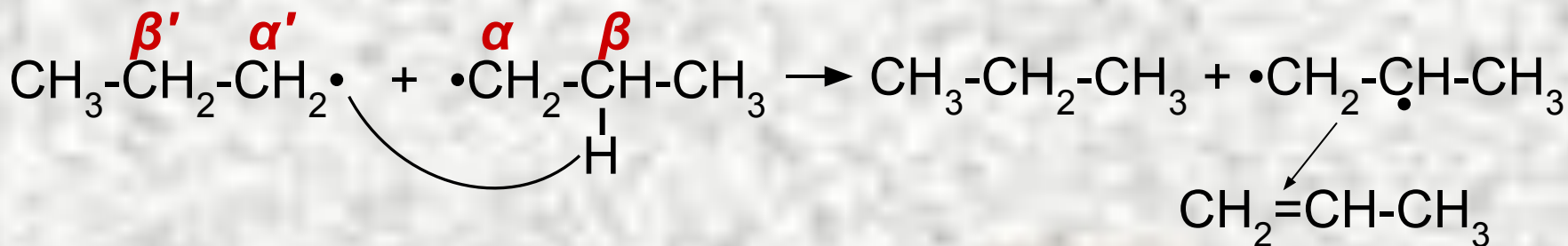
1) распаду



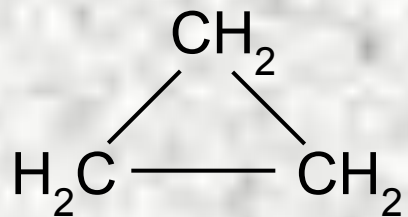
2) соединению



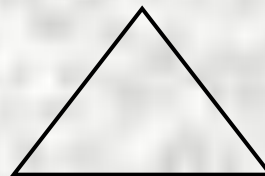
3) диспропорционированию



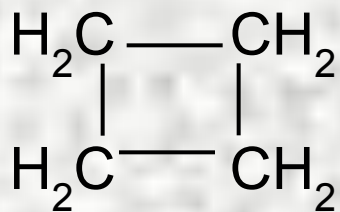
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)



или



ЦИКЛОПРОПАН

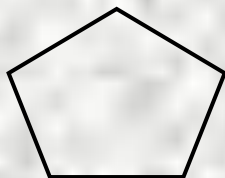


или

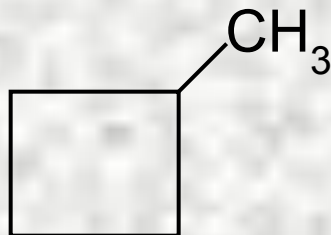


ЦИКЛОБУТАН

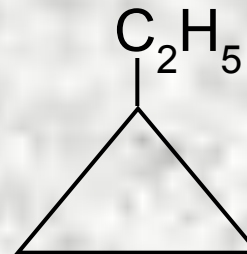
1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ЦИКЛОАЛКАНОВ



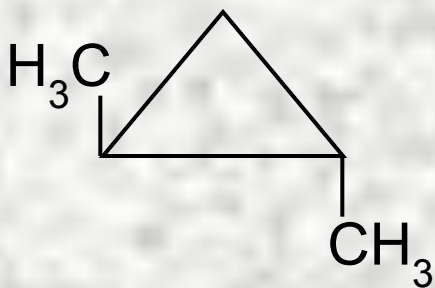
Циклопентан



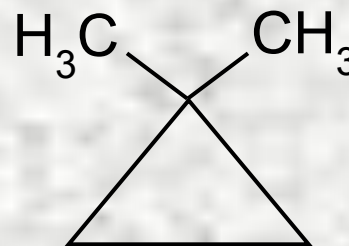
Метилциклобутан



Этилциклопропан



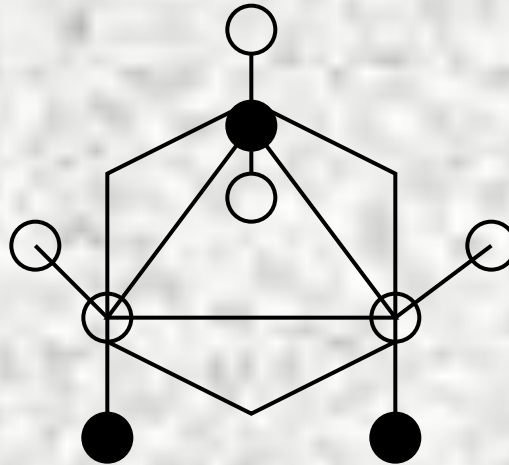
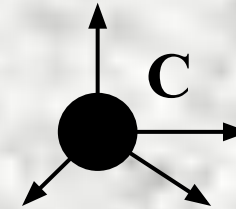
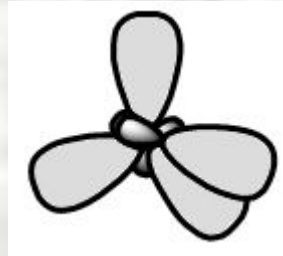
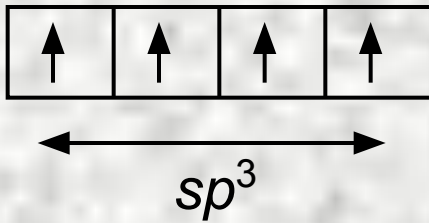
транс-1,2-диметилциклопропан



1,1-диметилциклопропан

СТРОЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Теория напряжения Байера (1885г)



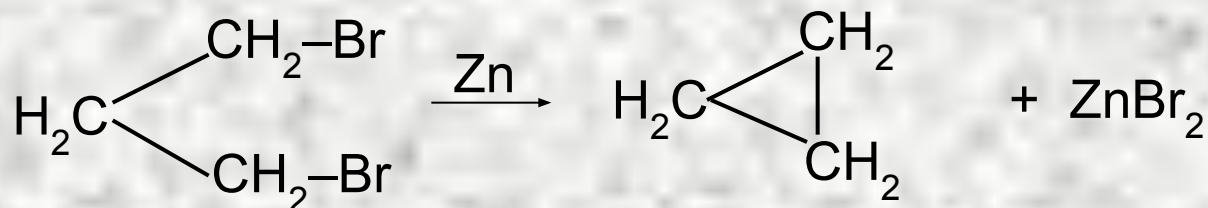
$$\alpha = \frac{109,5^{\circ} - 60^{\circ}}{2} = 24,75^{\circ}$$

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

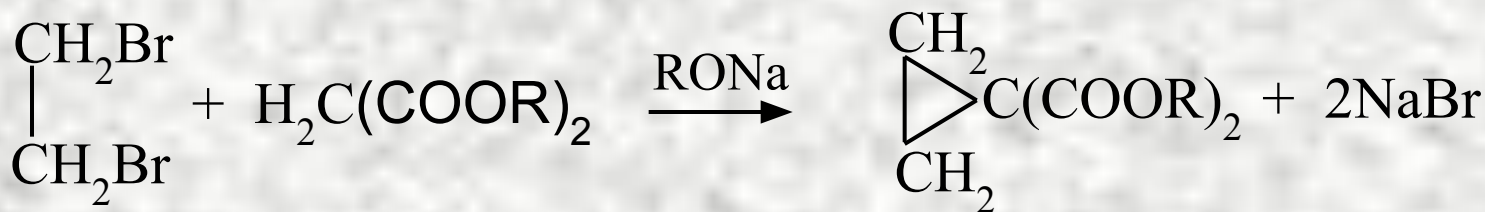
Напряжение в циклопропане и циклобутане

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

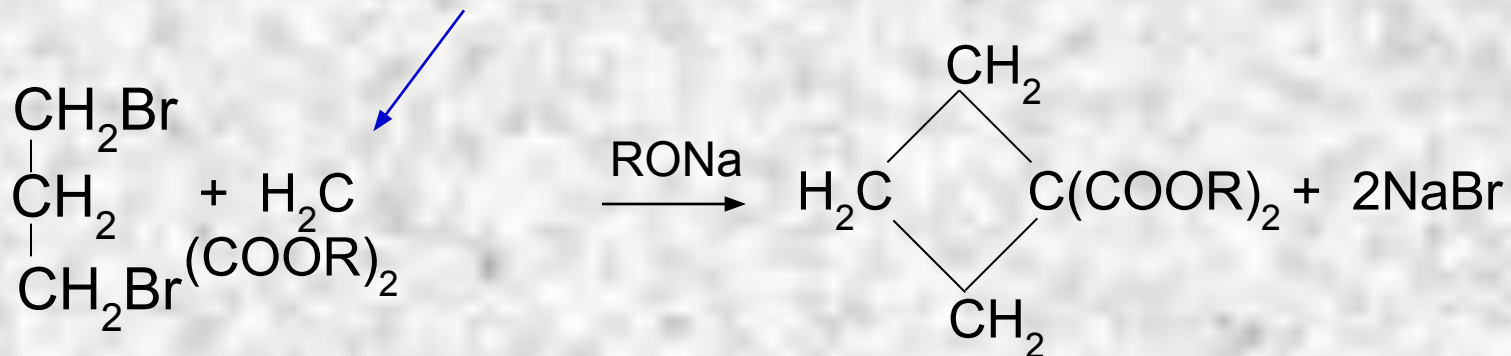
2.1 Дегалогенирование дигалогенпроизводных



2.2 Взаимодействие дигалогенпроизводных с натриймалоновым эфиром

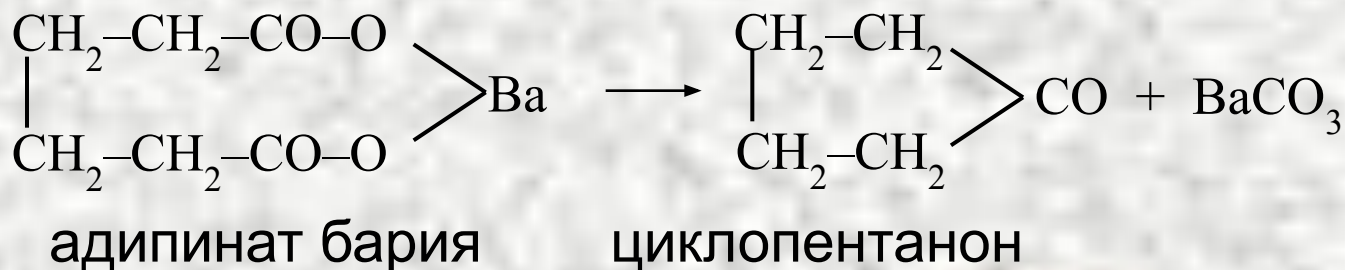


натриймалоновый эфир



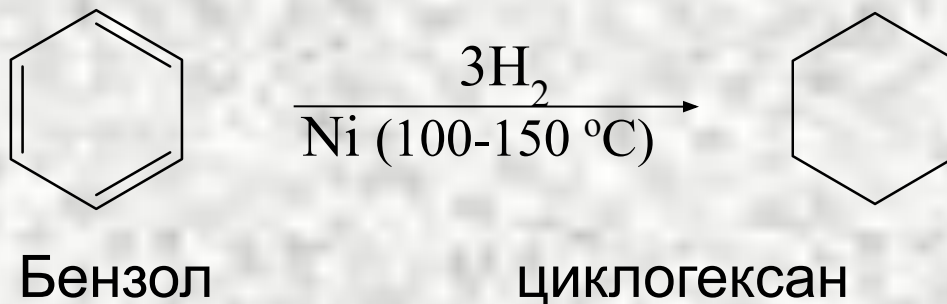
2.3 Декарбоксилирование солей двухосновных кислот

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.



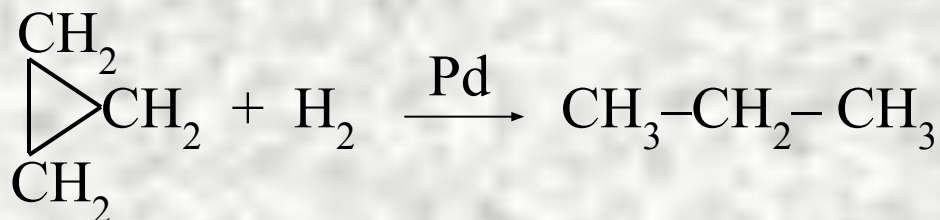
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

*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.*

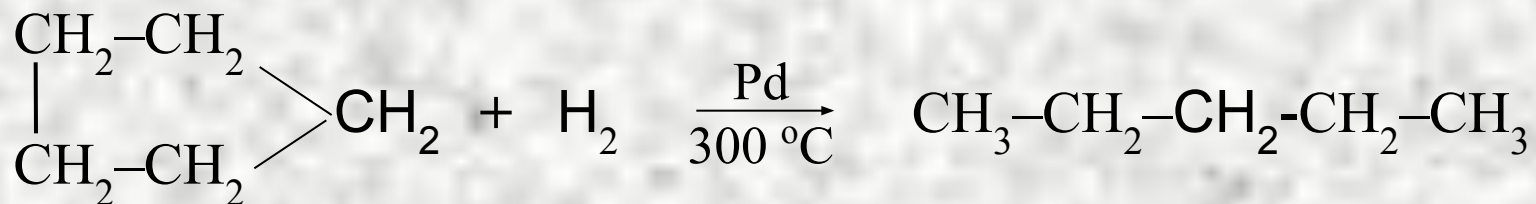
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОАЛКАНОВ

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

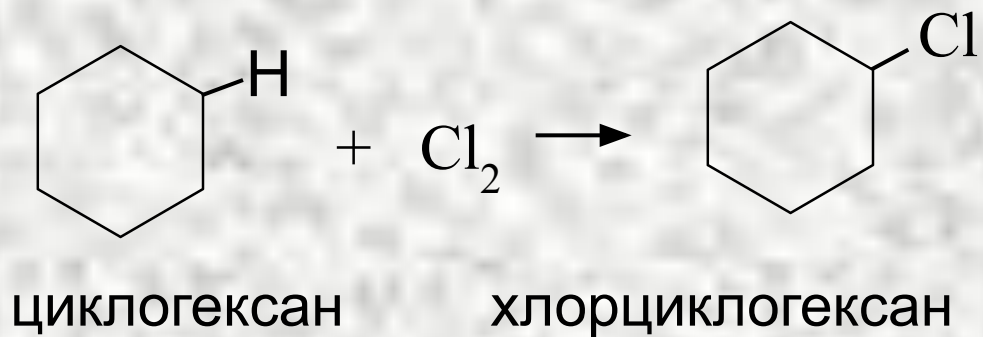
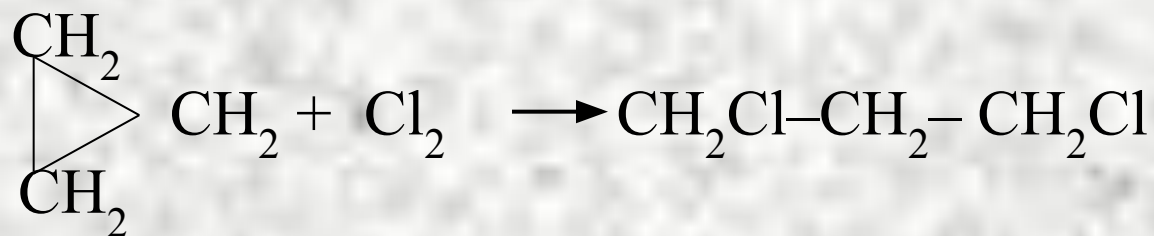


Гидрирование



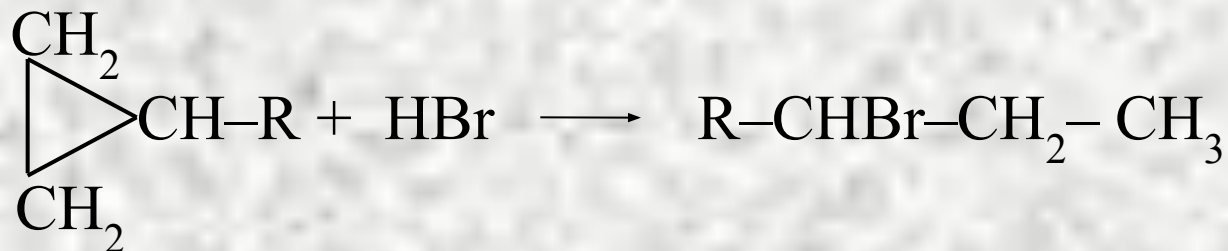
Пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах, а соединения с шестичленными циклами при этих условиях дегидрируются и превращаются в ароматические

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.

