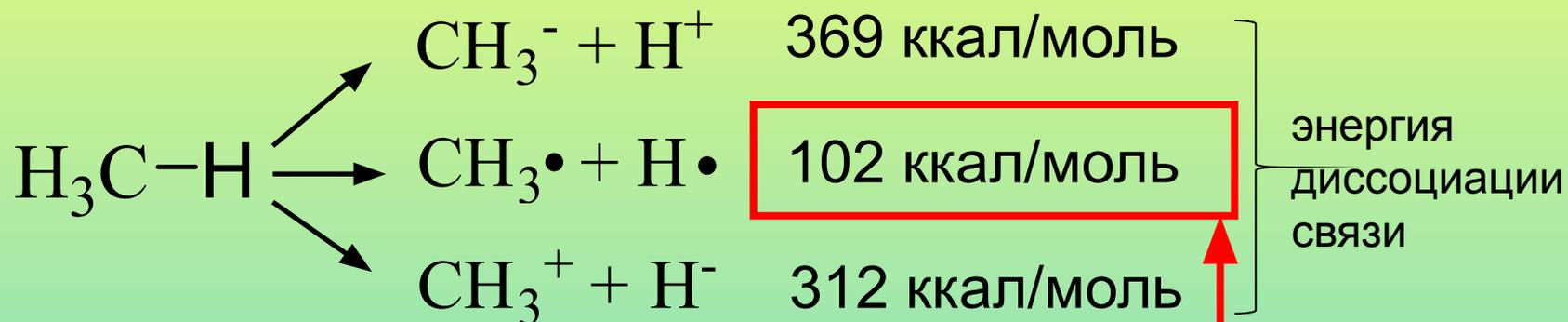




# Какой тип разрыва связи характерен для алканов?

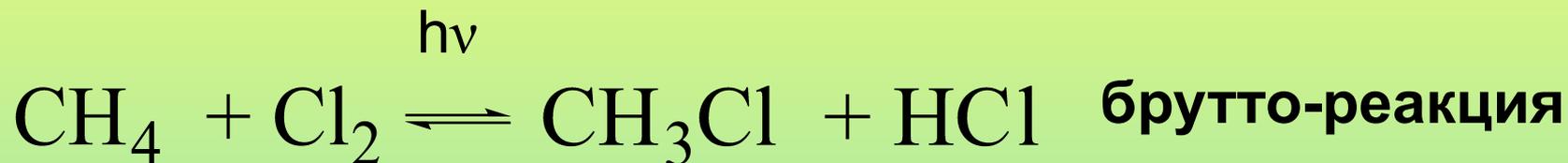


**Вывод:**

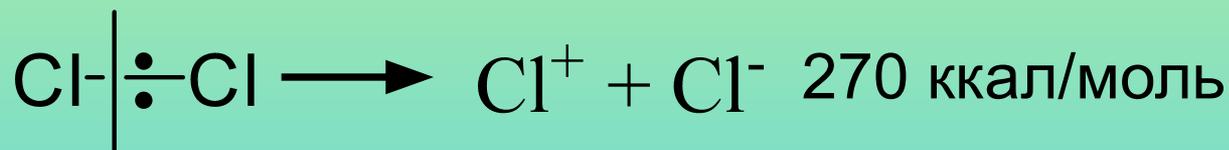
**Гомолитический разрыв связи для алканов более выгоден**

# 1. Галогенирование

(Реакция металепсии Дюма, 1828)



идёт только на свету!



$h\nu \sim 70 \text{ ккал/моль}$

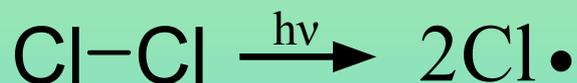
1 квант света, близкого к  $h\nu$ , вызывает **гомолиз** молекулы  $\text{Cl}_2$

Реакция хлорирования протекает как цепная радикальная неразветвленная реакция.

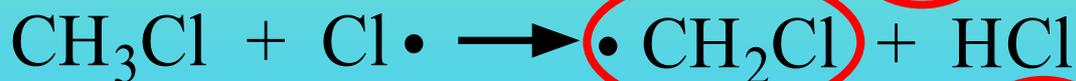
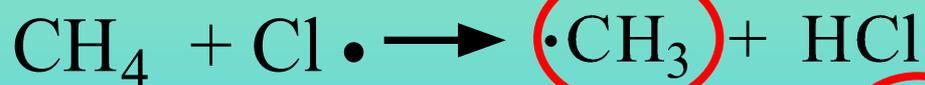
На 1  $h\nu \sim 10000$  циклов

3 этапа

1. Инициирование цепи

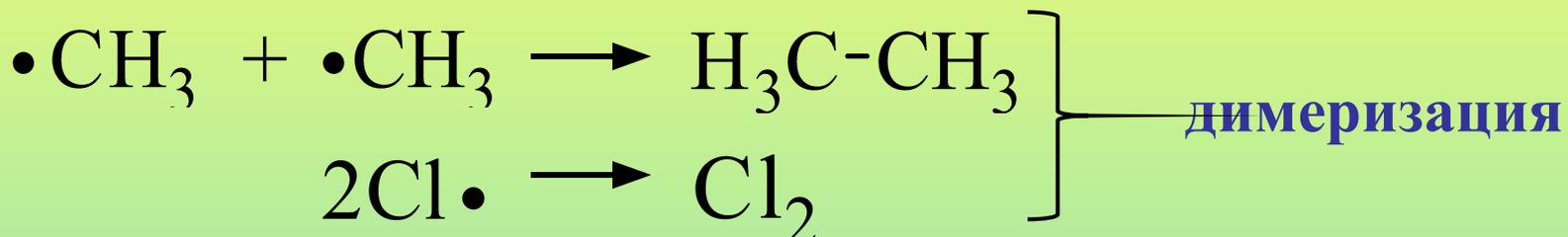


2. Развитие цепи

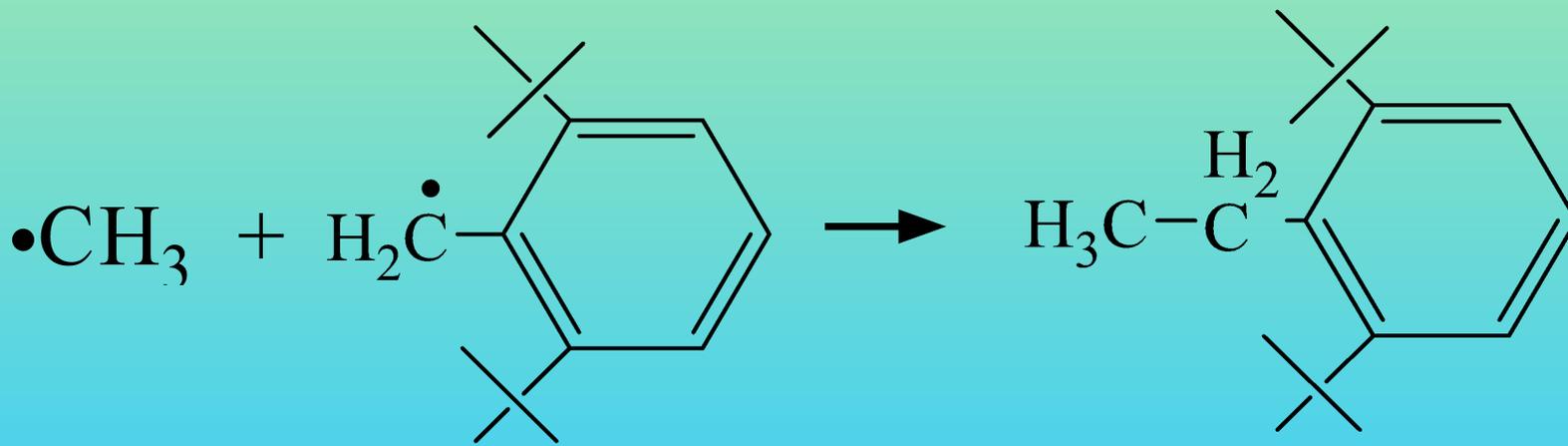


**Цепь продолжается пока есть активные радикалы**

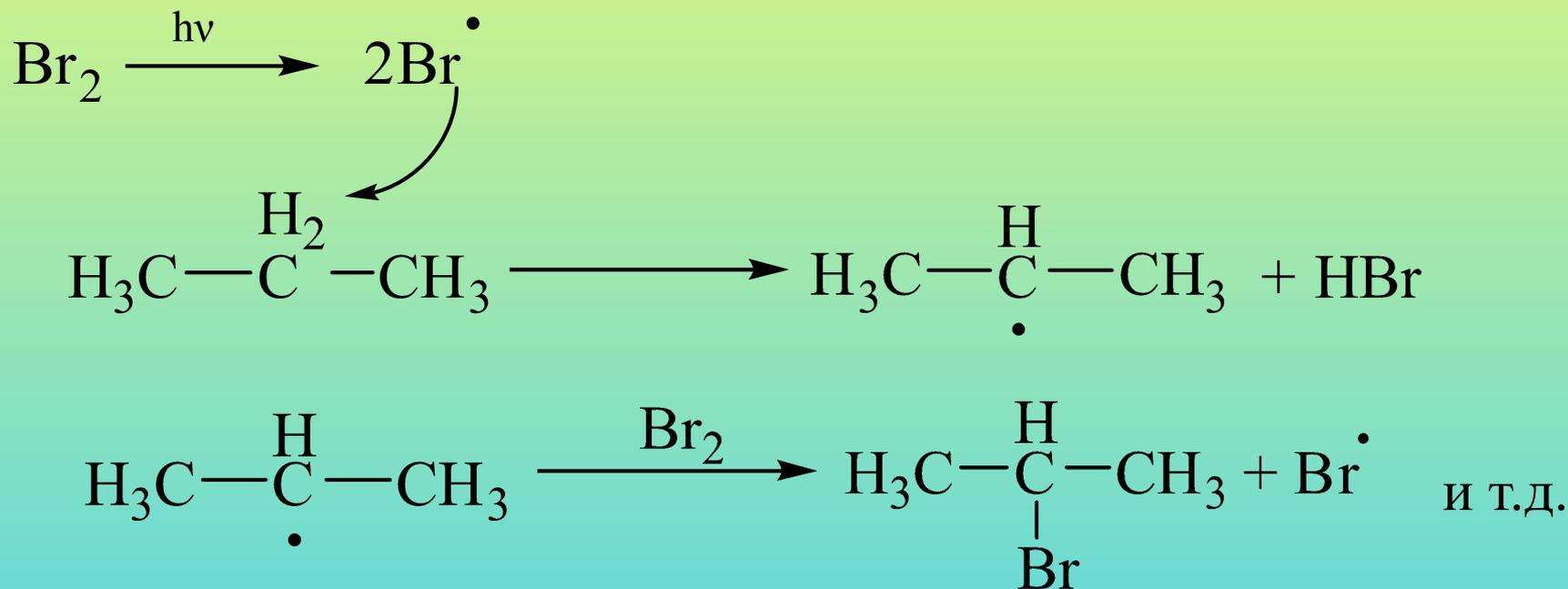
### 3. Обрыв цепи (гибель активных радикалов)



Добавка стабильных радикалов:



**Бромирование** алканов протекает аналогично, но медленней и избирательно: радикал брома предпочтительно отрывает атом водорода от вторичного или третичного атома углерода



**Иодирование** неосуществимо, поскольку реакция суммарно эндотермична и требует высокой энергии активации. Реакция иодирования становится возможной лишь при температуре около  $450^\circ\text{C}$ .

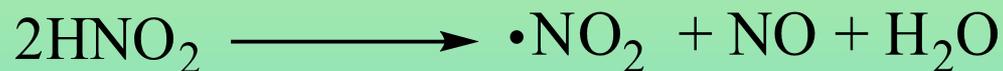
**Фторирование** – крайне экзотермичный процесс, происходит значительное обугливание. Если берется алкан отличный от метана, то в процессе рвутся связи С-С. Как препаративный метод получения фторидов фторирование элементарным фтором не применяется.

## Реакция нитрования

Реакция нитрования впервые осуществлена русским химиком М.И. Коноваловым в 1893 году. Дымящая азотная кислота вызывает воспламенение органических веществ, т.е. интенсивный процесс их окисления. Коновалов взял разбавленную кислоту:



- *Механизм реакции* до конца неясен. Четко установлено, что он радикальный, а активной частицей является  $\cdot\text{NO}_2$ . В настоящее время принят следующий механизм данной реакции:

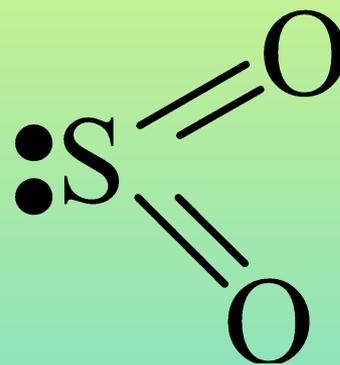
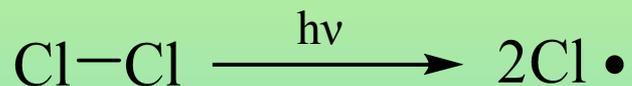


В концентрированной азотной кислоте источником радикала  $\cdot\text{NO}_2$  может быть и разложение молекулы  $\text{HNO}_3$ :

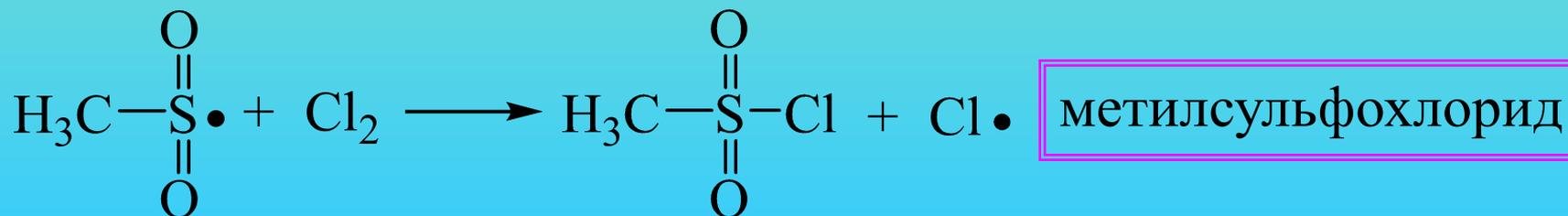
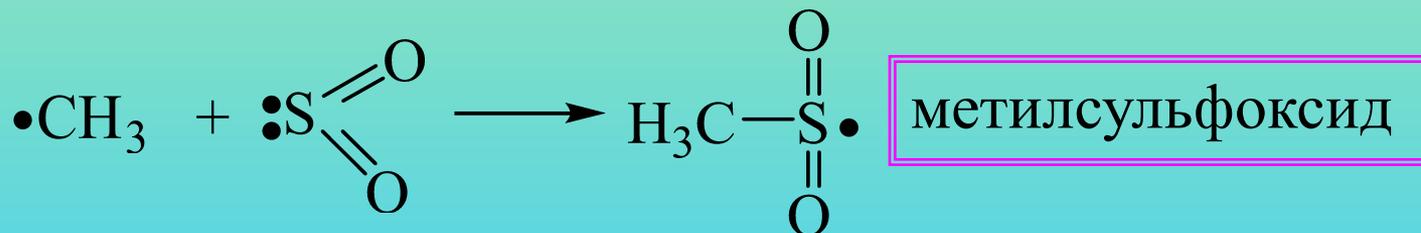


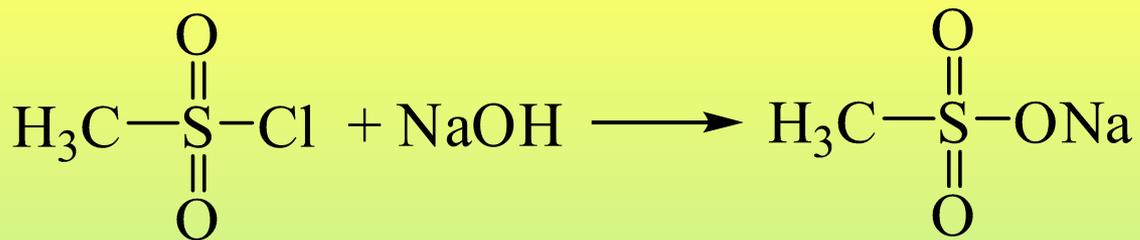
**Реакция сульфохлорирования.** Для понимания механизма данной реакции важно знать, что в молекуле  $\text{SO}_2$  на атоме серы имеется неподеленная пара электронов:

**Зарождение цепи:**



**Развитие цепи:**





Мерзолиты – синтетические моющие вещества

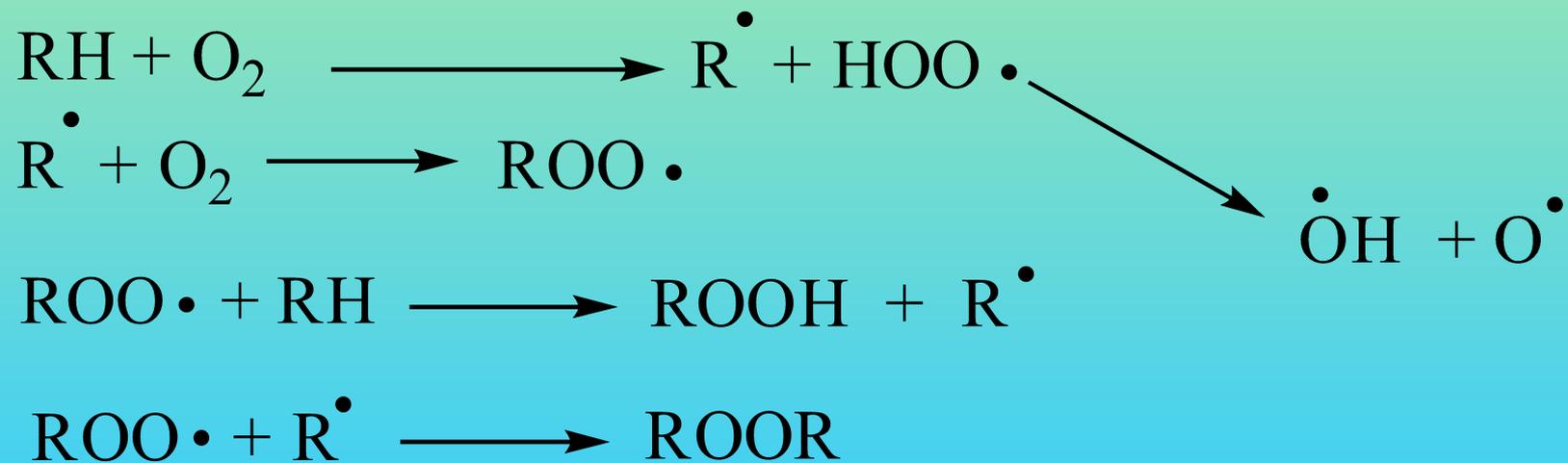
Преимущественное взаимодействие алкильного радикала с диоксидом серы, приводящее к сульфохлорированию, а не с молекулой хлора (что должно было бы давать продукт хлорирования) обеспечивается тем, что

*SO<sub>2</sub> намеренно берется в очень большом избытке*

В эту реакцию вводят алканы с длинной неразветвленной цепью (число атомов углерода – десять и более).

**Реакции окисления.** Окислители, даже такие сильные как хромовая смесь, перманганат калия или сильные неорганические кислоты при обычных температурах не действуют на предельные углеводороды.

Пламенное окисление приводит к полному сгоранию всех алканов до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Эта реакция широко используется в энергетических, но не в химических целях. Окисление начинается уже при предпламенных температурах по типу разветвляющихся цепных реакций:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



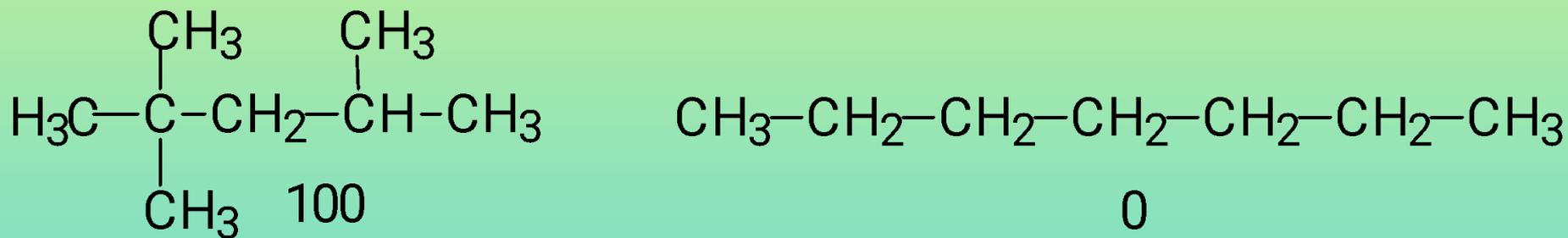
В первой фазе окисления углеводорода RH в качестве малоустойчивых промежуточных продуктов образуются гидроперекиси ROOH, распадающиеся с образованием альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, а также короткоживущих радикалов R·.

Так выглядит горение бензина в автомобильном двигателе.

В двигателе внутреннего сгорания при сжатии смеси паров с воздухом, нормальные углеводороды образуют перекиси, вызывающие преждевременное воспламенение без участия запальной свечи, которая дает искру только в момент наибольшего сжатия поршнем смеси газов. Явление это называется – *детонацией* и причиняет вред, т.к. способствует изнашиванию двигателя и не позволяет полностью использовать его мощность.

Разветвленные парафины лишены этого недостатка. (Реакция цепная, свободно-радикальная – более стабильные радикалы будут способствовать «гладкому» протеканию реакции).

- В 1927 году после того, как было обнаружено, что разные бензины обладают различными детонационными свойствами, были введены стандарты. Для наилучшего бензина в то время известный – изооктан (2,2,4-триметилпентан), детонирующий при высоких степенях сжатия, было принято октановое число **100**, а для н-гептана, особенно склонного к детонации – за **0**.

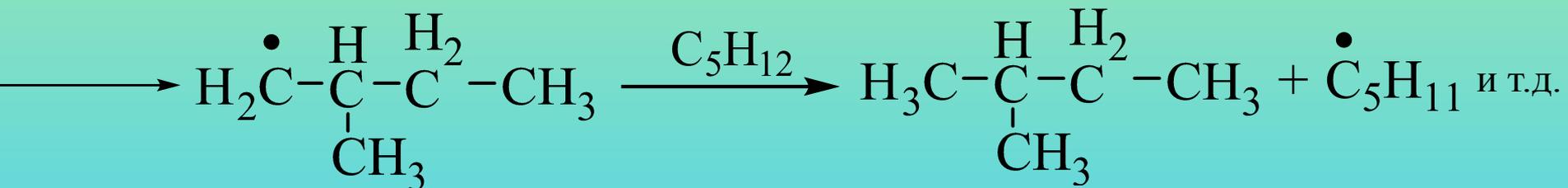
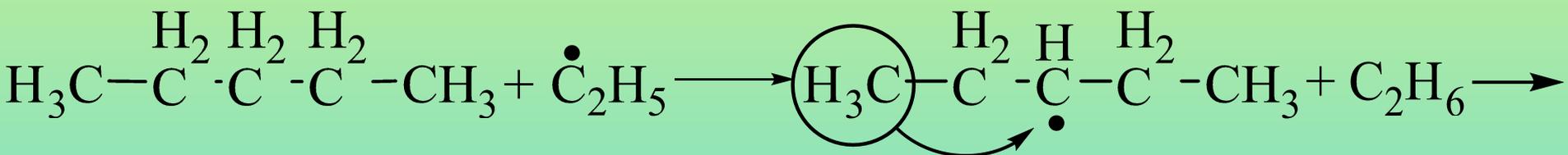
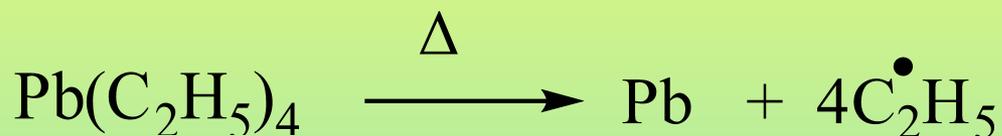


Качество бензина, т. е. его октановое число, резко повышается при добавлении небольших количеств антидетонаторов.

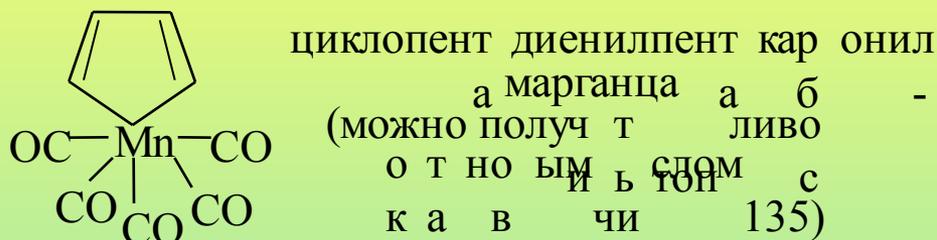


ТЭС – ядовит, вызывает цирроз печени, рак.

# Механизм действия тетраэтилсвинца в n-алканах

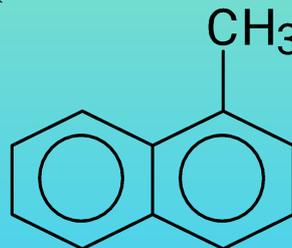


Несмеянов предложил ЦПМ – более эффективен и бензины с этой присадкой неядовиты:



В дизельных и ракетных топливах, где сжимается воздух, а потом подается бензин, ценным является способность топлива быстро загораться. Здесь наблюдается обратная зависимость: самые ценные топлива состоят из нормальных углеводородов.

Способность топлива к воспламенению выражается в цетановых числах. В оценочной условной шкале «*цетановых чисел*» точке **100** отвечает углеводород – цетан (гексадекан):  $C_{16}H_{34}$ , а точке **0** -  $\alpha$ -метил-нафталин:



Для большинства автомобильных дизелей требуется топливо с *цетановым числом* >45.



# Ионные реакции алканов

Ввиду того, что алканы устойчивы к действию обычных ионных реагентов, ионные процессы для алканов можно ожидать лишь в тех случаях, когда будут выполняться по крайней мере два условия:

- Агрессивный ионный реагент
- Условия проведения реакции, позволяющие стабилизировать образующиеся ионные интермедиаты за счет сольватации, а также обеспечивающие наличие противоиона.

## Ионные реакции алканов

Дейтерообмен

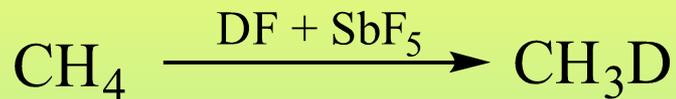
Галогенирование

Нитрование

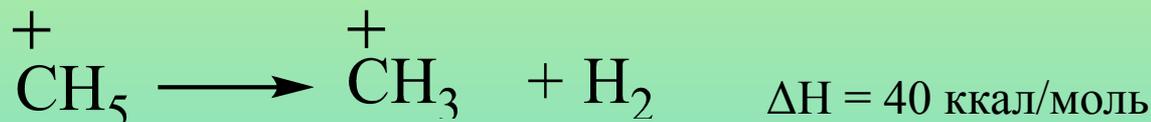
Изомеризация

# Дейтерообмен

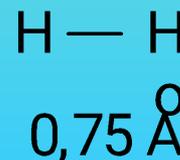
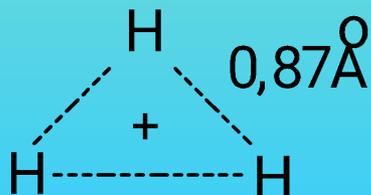
В 1968 г. Ола осуществил реакцию дейтерообмена:



Процесс замещения водорода на дейтерий в этой реакции объяснили промежуточным образованием иона метония  $\text{CH}_5^+$  или  $\text{CH}_4\text{D}^+$ . Существование иона было доказано с помощью масс-спектральных исследований в газовой фазе. Было найдено, что этот ион относительно прочный. Энергия диссоциации его по схеме:



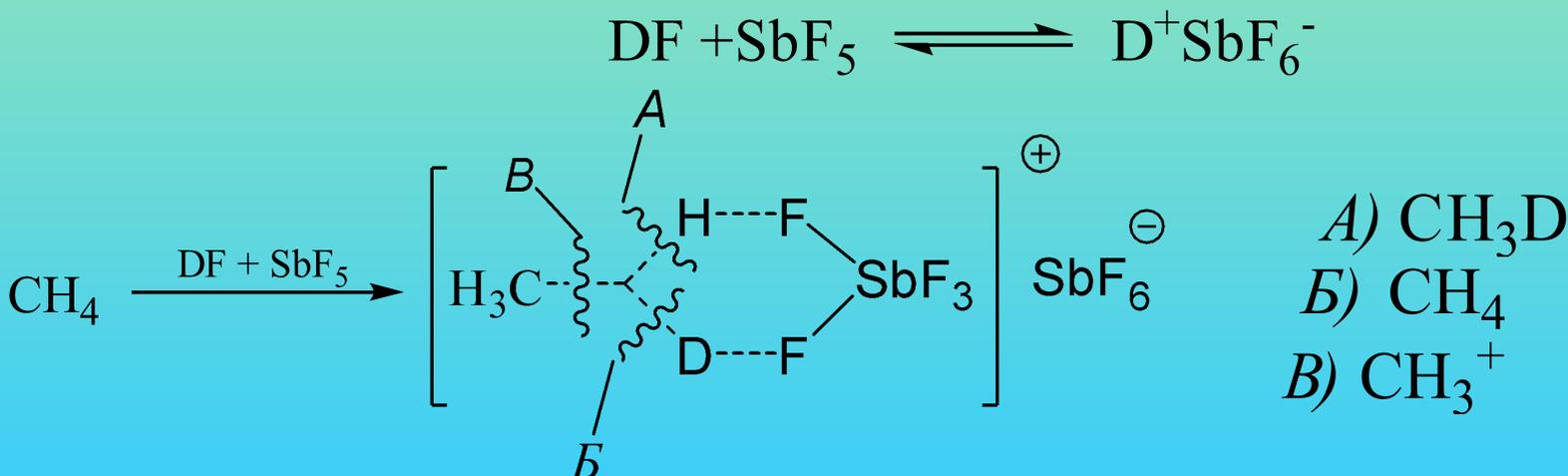
Ион метония содержит углерод, связанный с пятью атомами водорода, а не с четырьмя, как в метане. То есть в этом ионе связь атомов водорода с атомом углерода обеспечивается всего четырьмя электронами. Атом углерода в таком ионе называется *гиперкоординированным*, а связь – *электрон-дефицитной*. Чтобы понять, как образуется связь в ионе метония, рассмотрим вначале хорошо известный пример соединения с электрон-дефицитными связями – ион  $\text{H}_3^+$

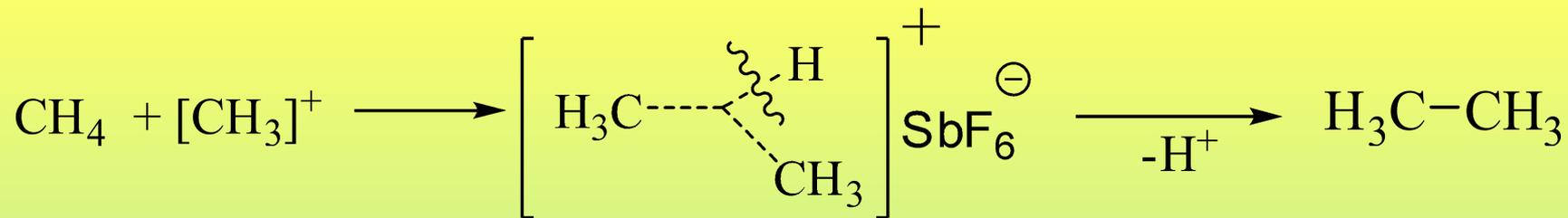


Пара электронов, которая в молекуле  $H_2$  обеспечивала связь между двумя атомами, в ионе  $H_3^+$  обслуживает уже три атома. Такая связь называется трехцентровой двухэлектронной ( $3c-2e$ ). Согласно расчетам, эта система имеет следующий набор орбиталей (при условии, что ион представляет собой равносторонний треугольник, а именно такая геометрия соответствует минимуму энергии):



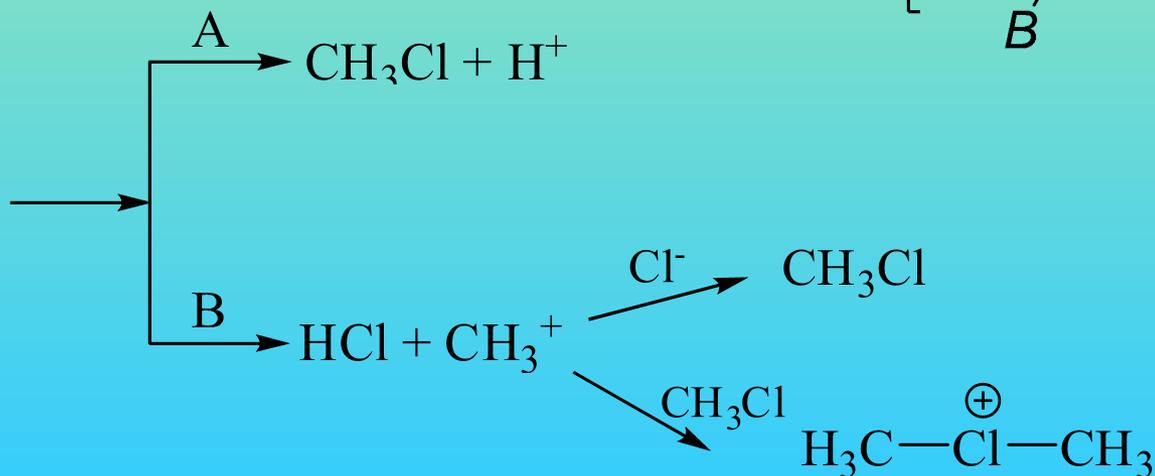
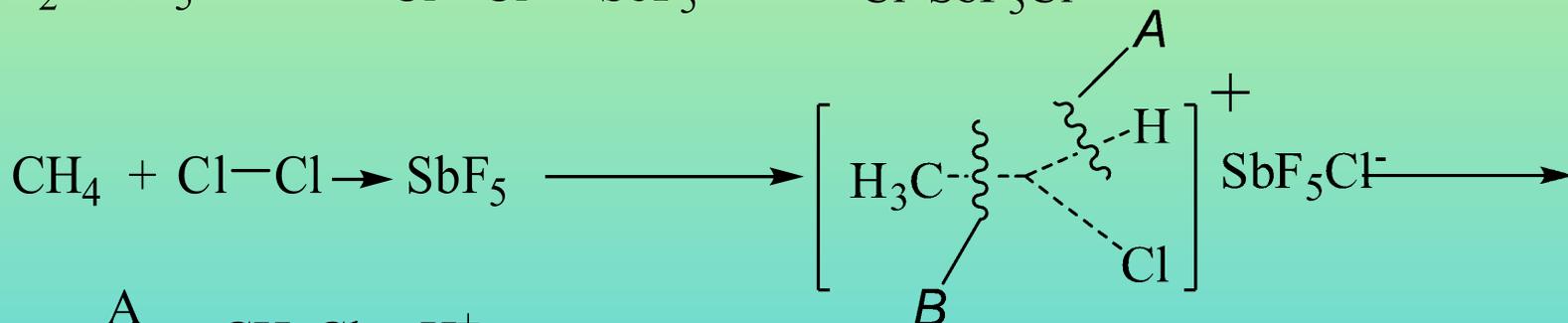
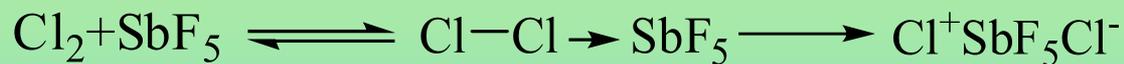
Образованию иона метония в суперкислой среде благоприятствует тот фактор, что при удалении протона (дейтерона) из суперкислоты образуется чрезвычайно стабильный комплексный ион:



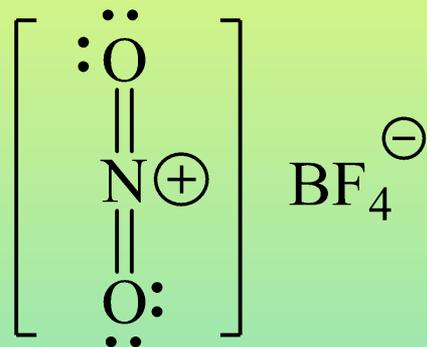
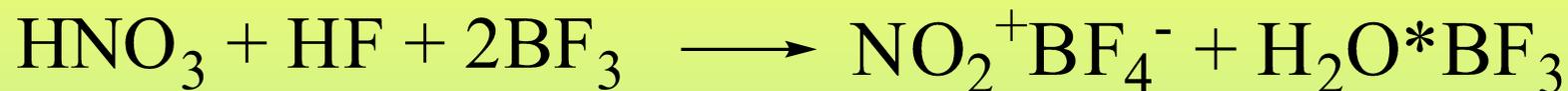


## Галогенирование.

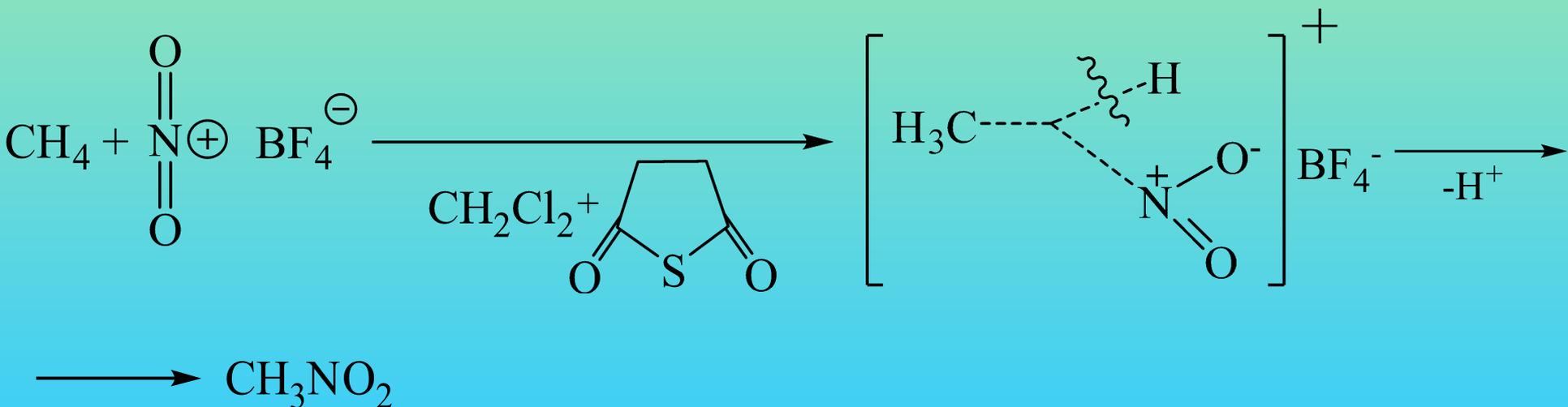
Сходным путем можно провести и ионное хлорирование метана в растворе «магической кислоты»:



**Нитрование** По ионному механизму можно провести и *нитрование* алканов. Для этого нужен мощный ионный нитрующий агент – *тетрафторборат нитрония*.

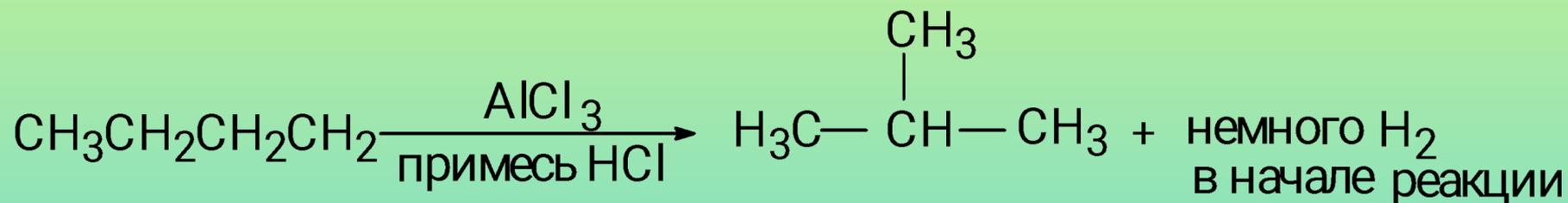


Реакцию проводят при пониженной температуре, в качестве растворителя используют смесь дихлорметана и тетраметилсульфона (сульфолаана):

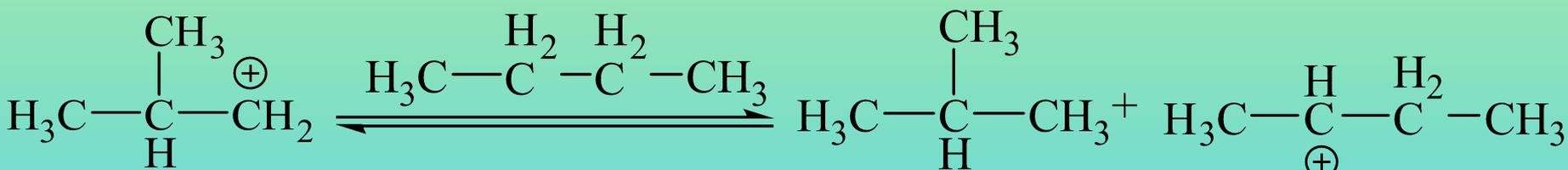
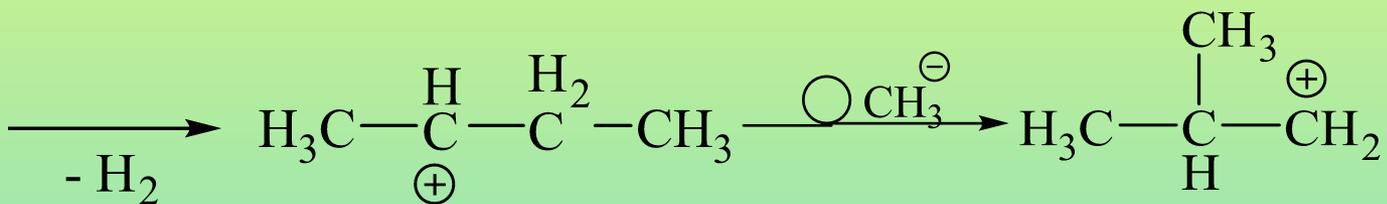
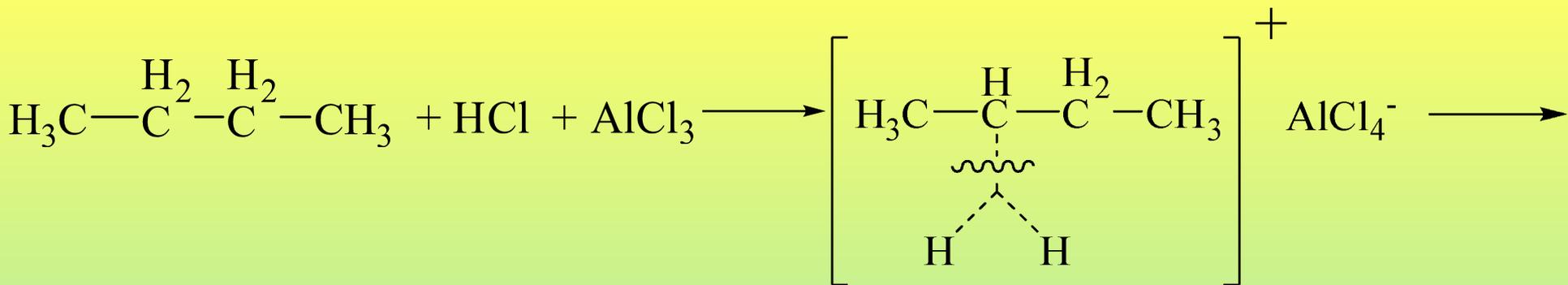


## **Изомеризация.**

В 1946 году было показано, что бутан изомеризуется в термодинамически более стабильный изобутан в присутствии кислоты Льюиса – хлорида алюминия. Было обнаружено, что реакция эта идет только в присутствии примеси HCl. В отсутствие HCl реакция не происходит. На начальных стадиях реакции выделяется небольшое количество водорода:



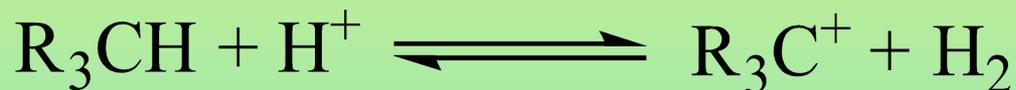
*Механизм* этой реакции стал понятен после работ Ола и включает образование катионов с гиперкоординированным углеродом.



↓ И т.д.

# Алкилирование

- Электрофильное алкилирование осуществляется при взаимодействии алканов с заранее полученными карбокатионами  $R_3C^+$  (например  $t\text{-Bu}^+\text{SbF}_6^-$ ) или  $R_3C^+$ , возникающими в результате переноса водорода:



Среда – раствор сульфурилхлоридфторида,  $t = -78^\circ\text{C}$

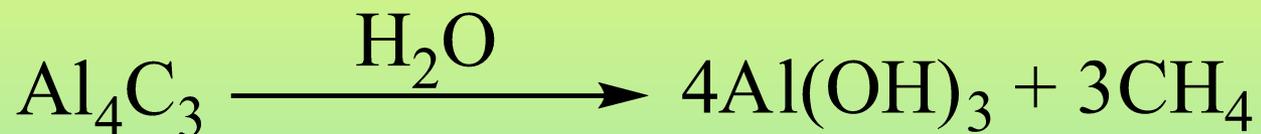


Уменьшение пространственных препятствий повышает выход



# Способы получения алканов

**1. Из карбида алюминия можно получить метан:**



Карбид алюминия

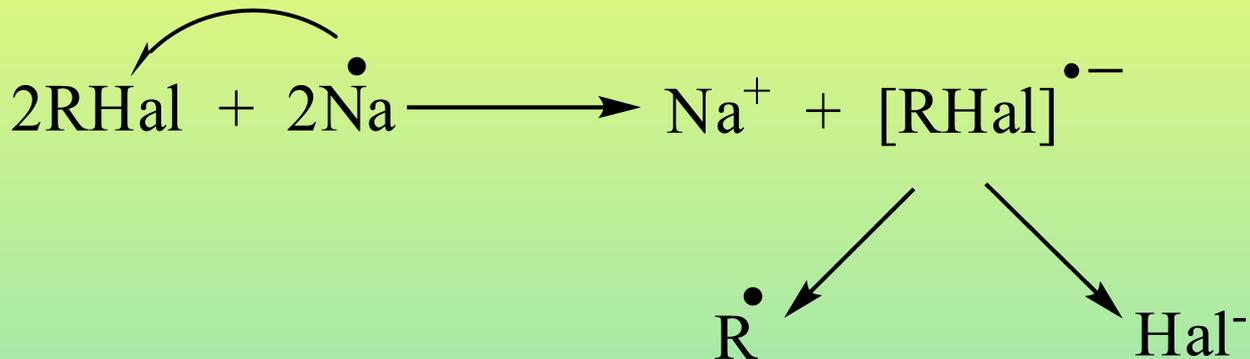
**2. Синтез Фишера-Тропша**

Из синтез-газа возможно получать насыщенные углеводороды с длиной цепи 12-14 углеродных атомов:



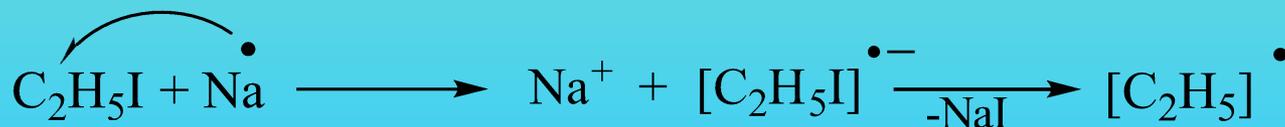
Синтез-газ

### 3. Реакция Вюрца:



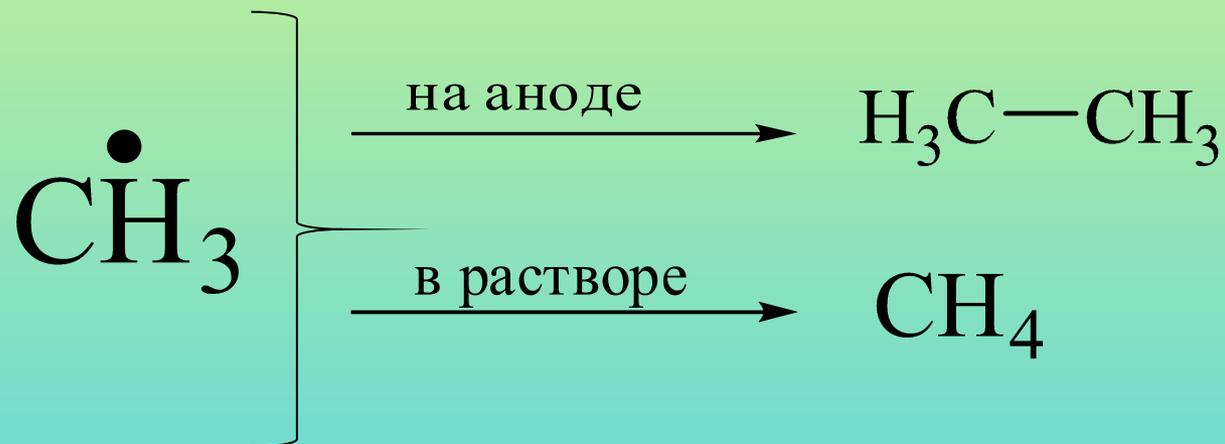
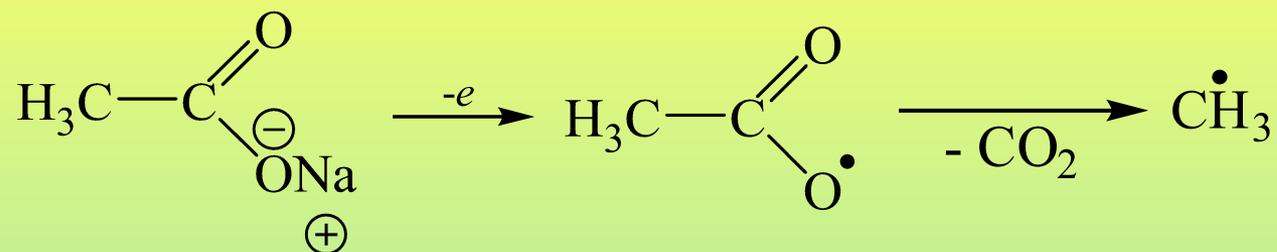
*В растворе*

Отрывает H<sup>•</sup> от растворителя



Димеризация произвольная:  
 На поверхности натрия:  
 $C_4H_{10}$ ,  $C_6H_{14}$ ,  $C_8H_{18}$   
 в растворе также будут:  $C_4H_{10}$ ,  $C_2H_6$

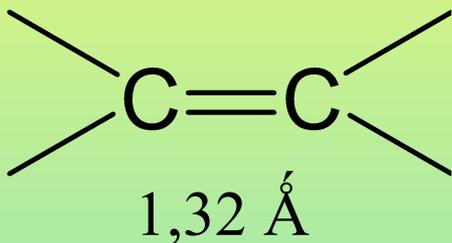
## 4. Электросинтез Кольбе:



АЛКЕНЫ



- $sp^2$  – гибридизация



## Изомерия

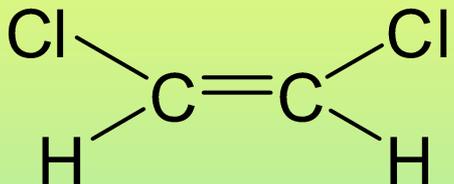
### Структурная

Углеродного скелета

Положения кратной  
связи

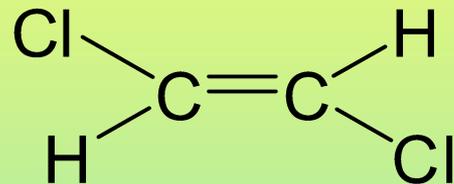
Межклассовая  
(циклоалканы)

# Геометрическая изомерия



*цис*-дихлорэтан

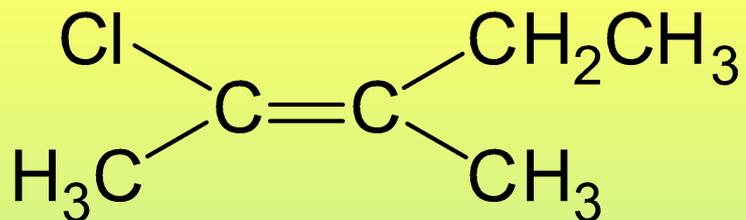
$$t_{\text{кип}} = + 60^{\circ}\text{C}$$



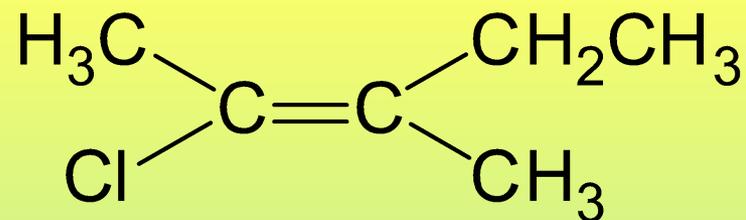
*транс*-дихлорэтан

$$t_{\text{кип}} = + 48^{\circ}\text{C}$$

- E-изомеры – старшие заместители по одну сторону =
- Z-изомеры – старшие заместители по разную сторону =

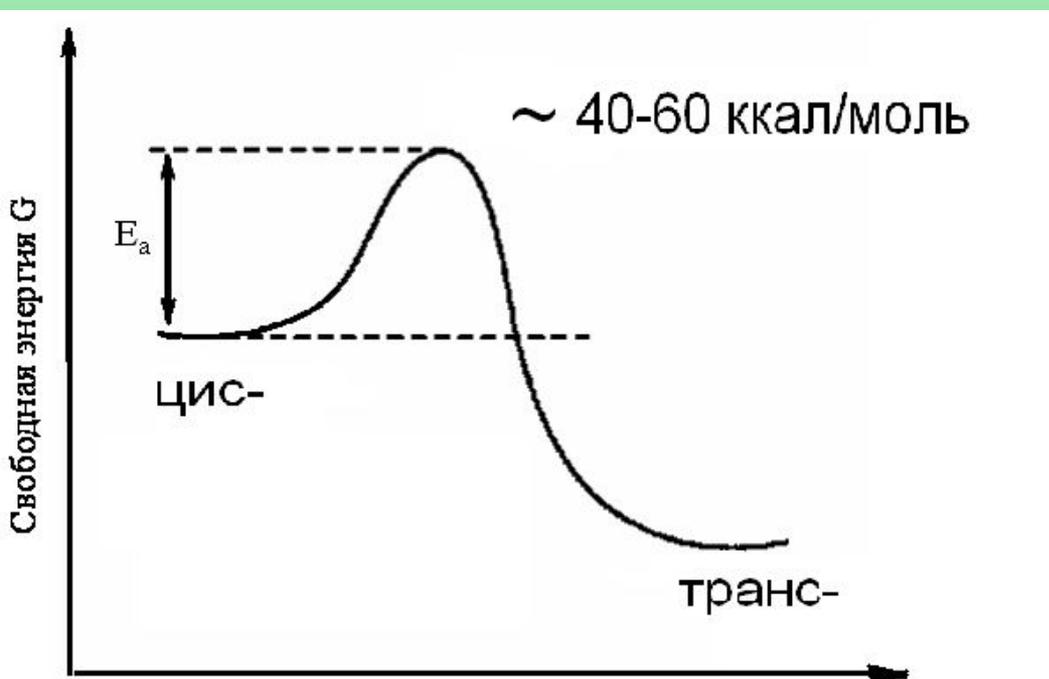


(E) 3-метил-2-хлор-2-пентен  
(цис-)

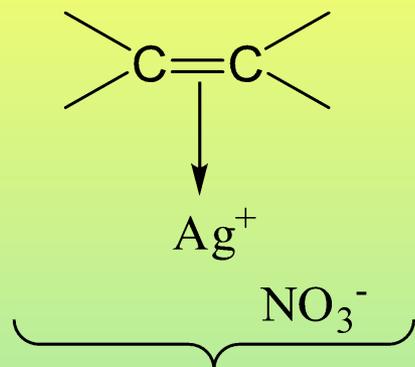


(Z) 3-метил-2-хлор-2-пентен  
(транс-)

-Cl и -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> - старшие заместители



# π-КОМПЛЕКСЫ



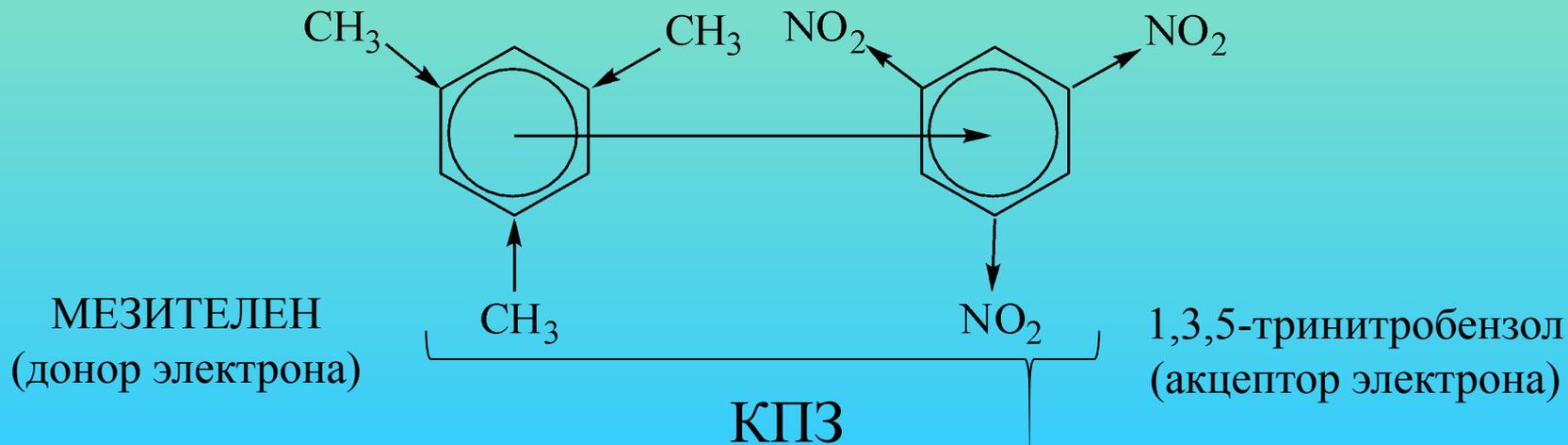
Ag<sup>+</sup> - не связан ковалентной связью с атомами углерода

Комплекс с переносом заряда  
КПЗ

КПЗ – интермедиат, лежит на координате реакции.

В КПЗ образуется общая молекулярная орбиталь с 1 электроном.

НО! Полного переноса электрона НЕТ!



# Химические свойства

- Взаимодействие с электрофильными реагентами

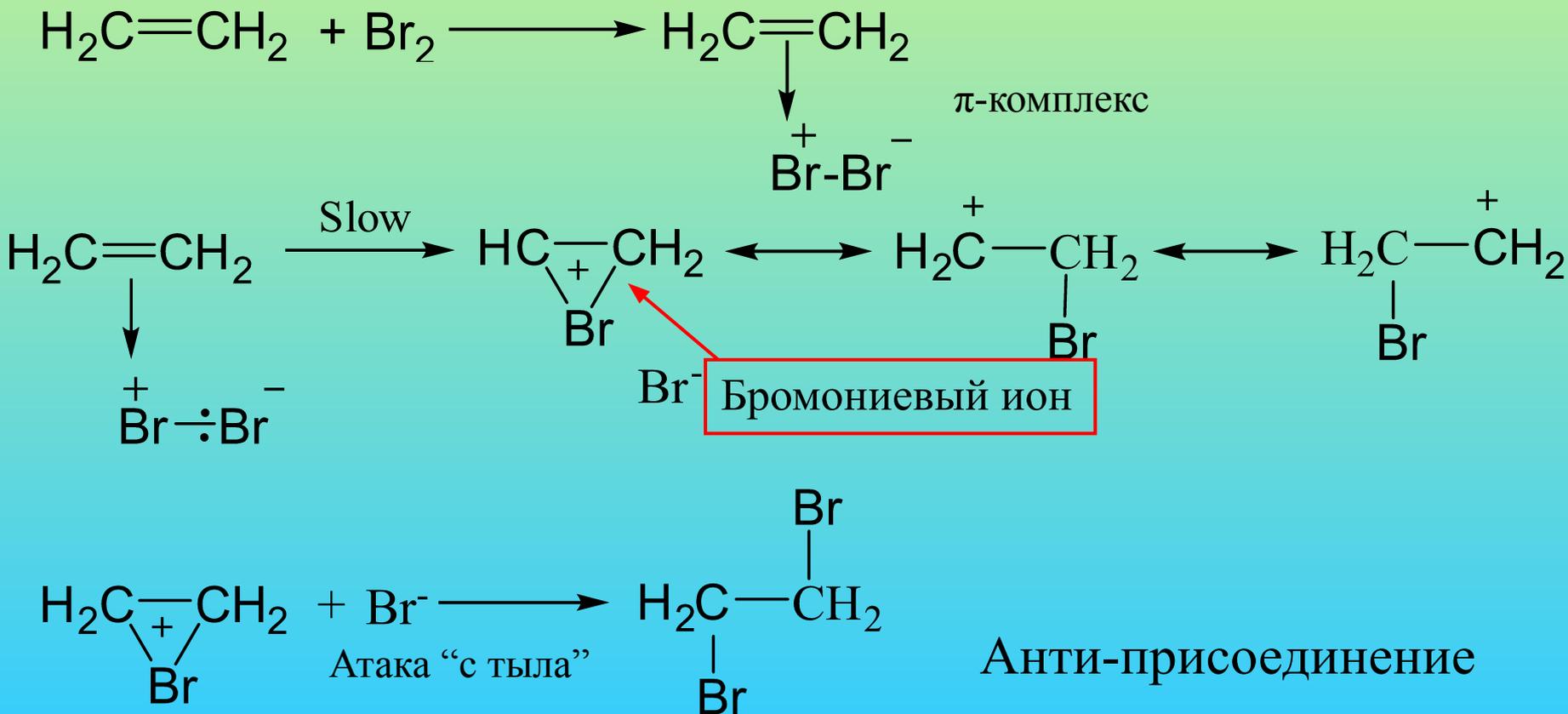


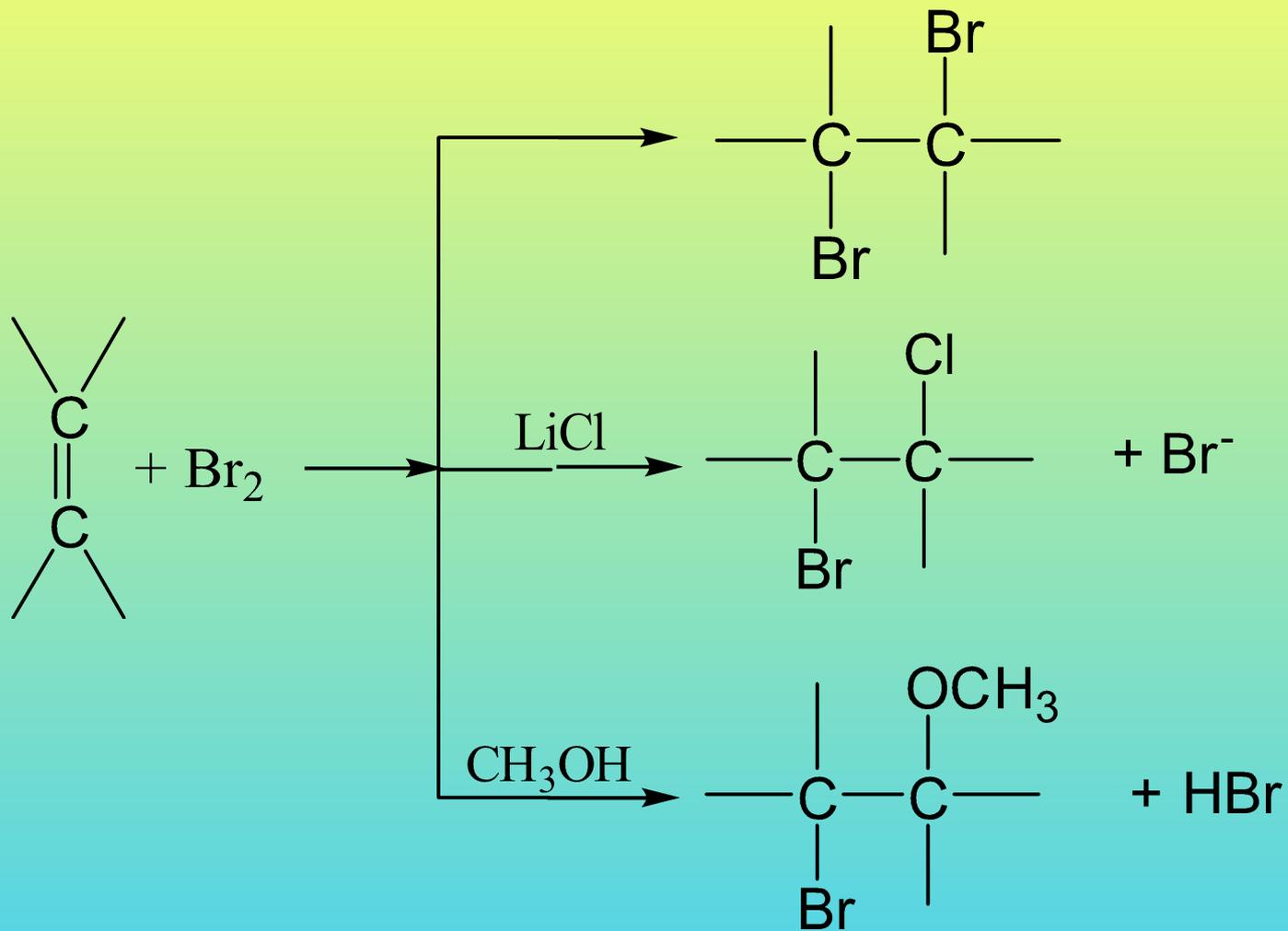
# 1. Галогенирование



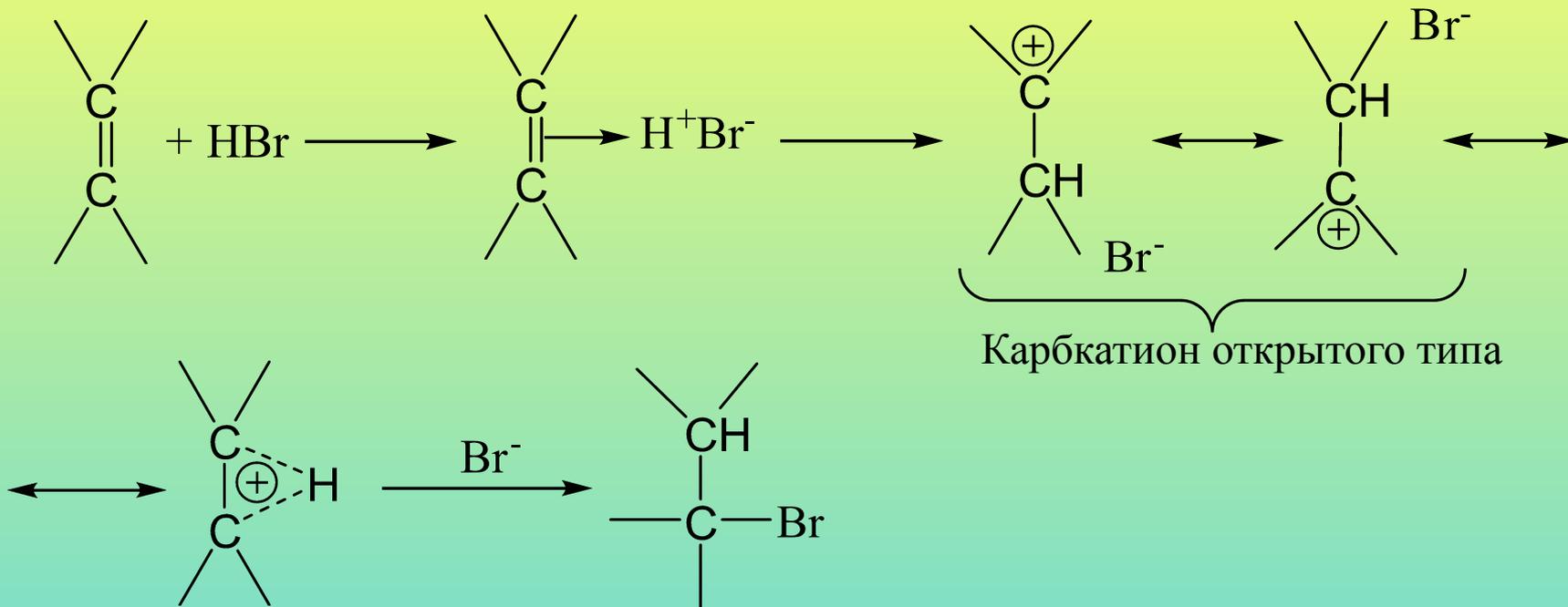
Брутто реакция

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ:





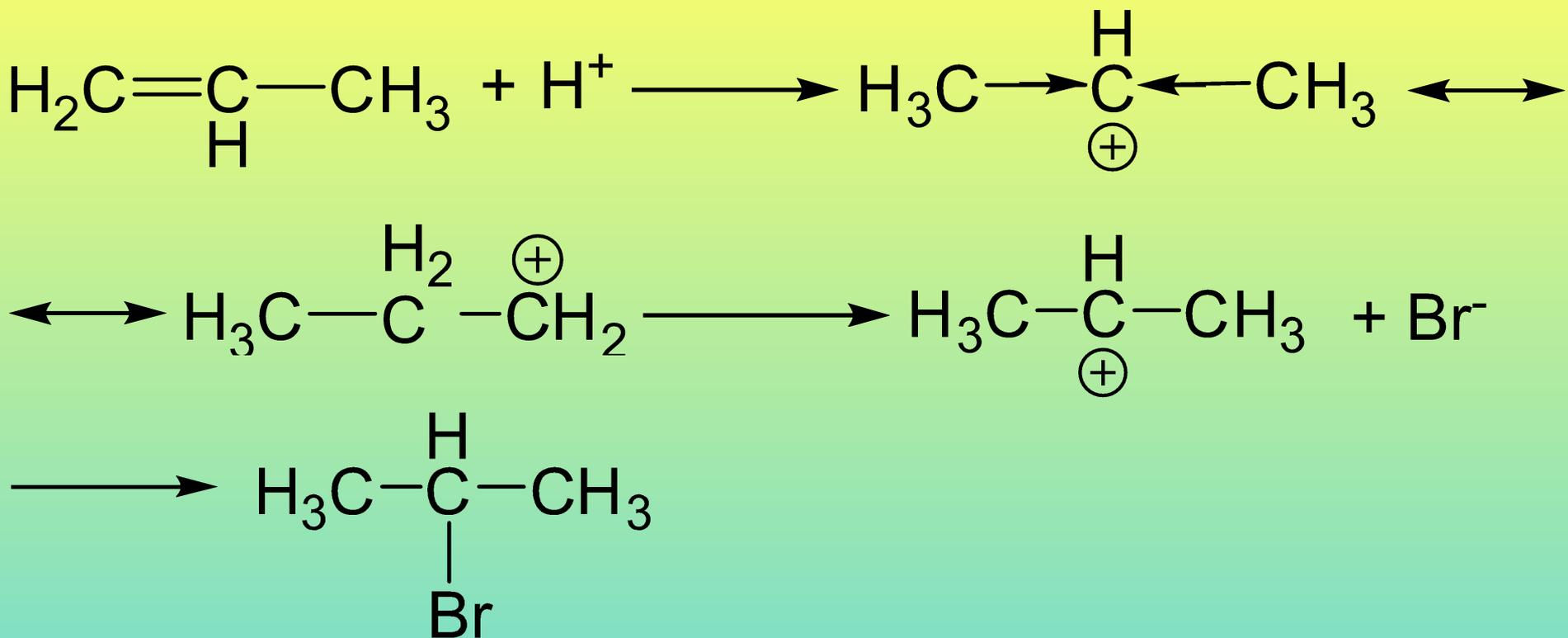
а) к симметричным алкенам:



б) к несимметричным алкенам:



Механизм реакции:



*Правило Марковникова:* при присоединении галогенводорода к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода (1869г.)