

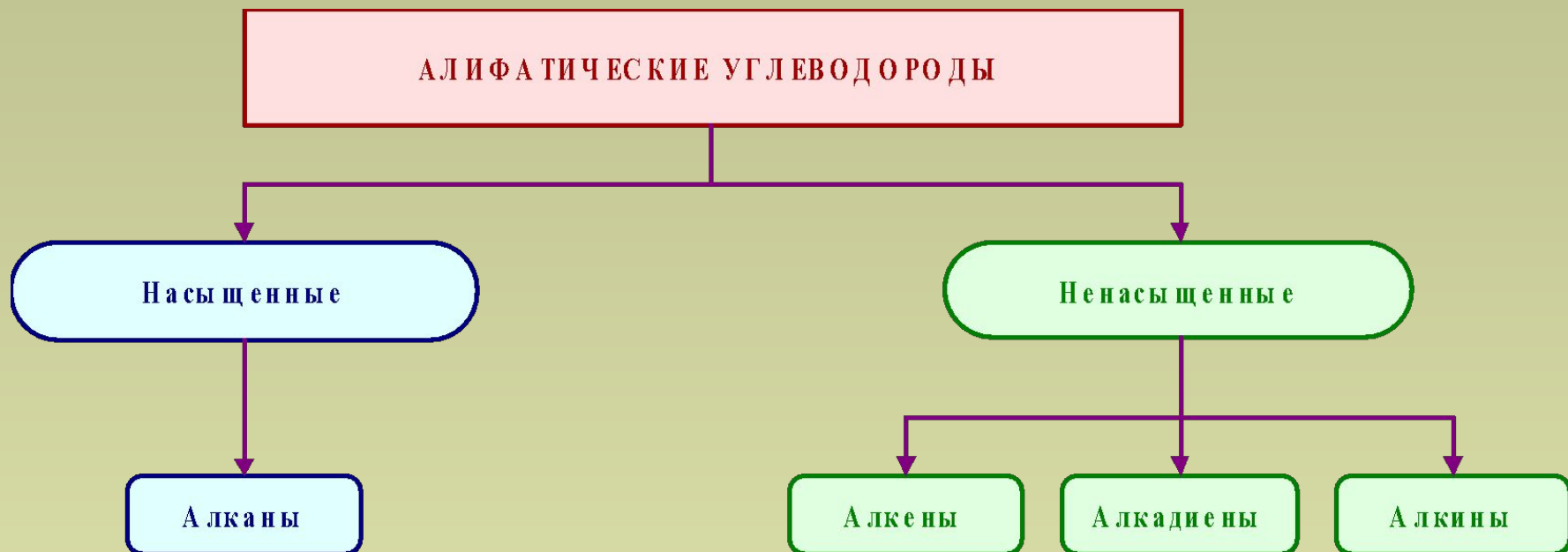
**№ 5. Общие закономерности
реакционной способности
органических соединений
как химическая основа их
биологического
функционирования.**

**Радикальные и электрофильные
реакции углеводородов и их
производных.**

Радикальное замещение у насыщенного атома углерода.

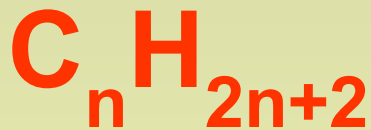


Алифатические углеводороды

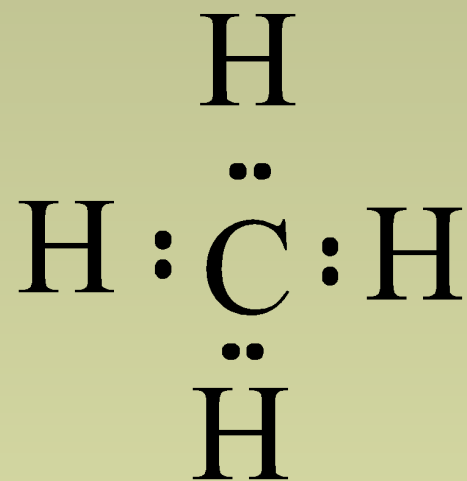
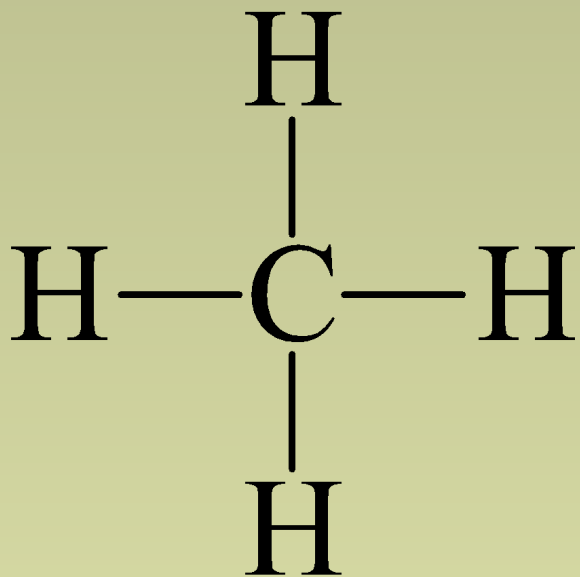


Алканы

Алканами называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, связанных между собой только σ -связями.

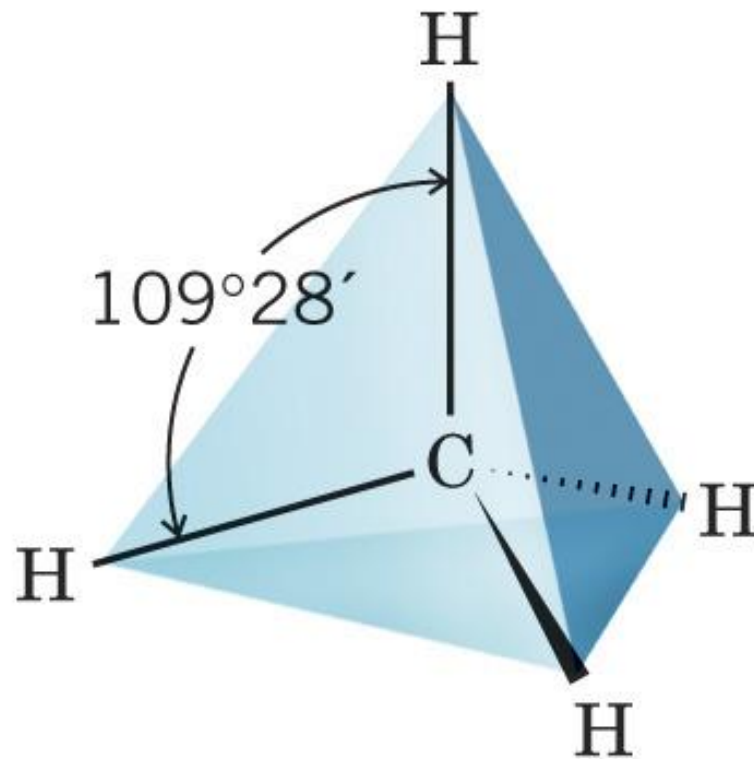
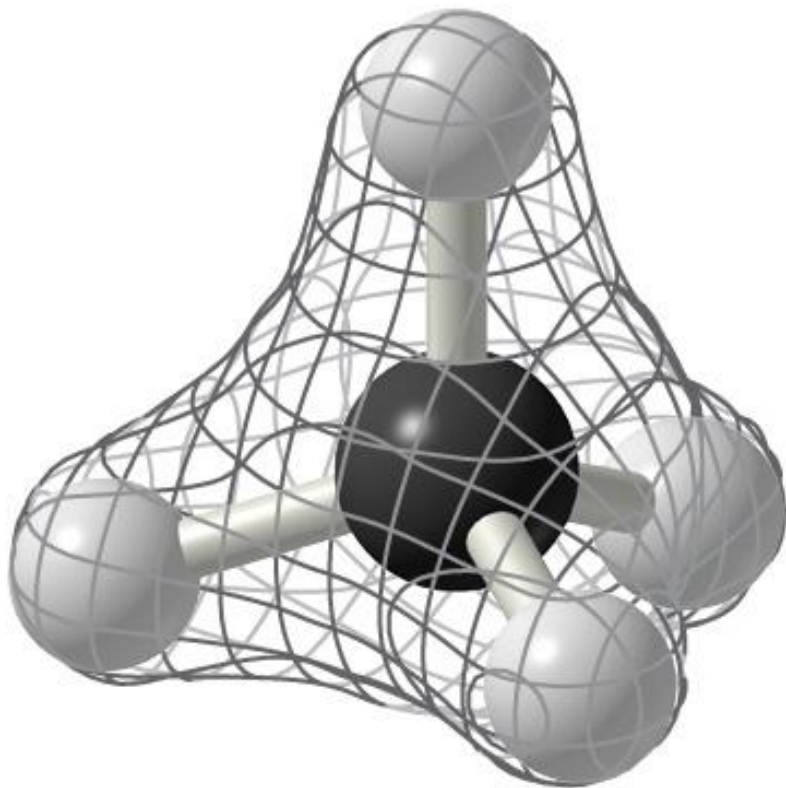


Алканы

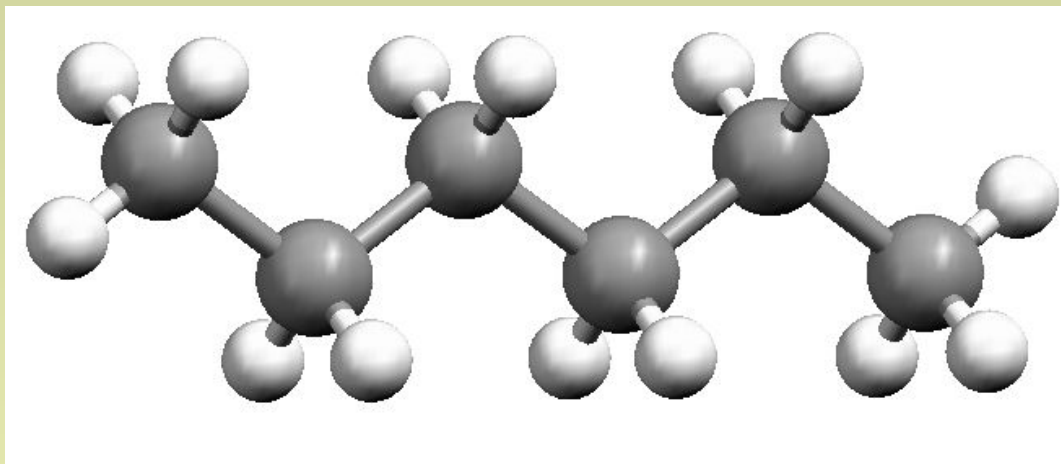
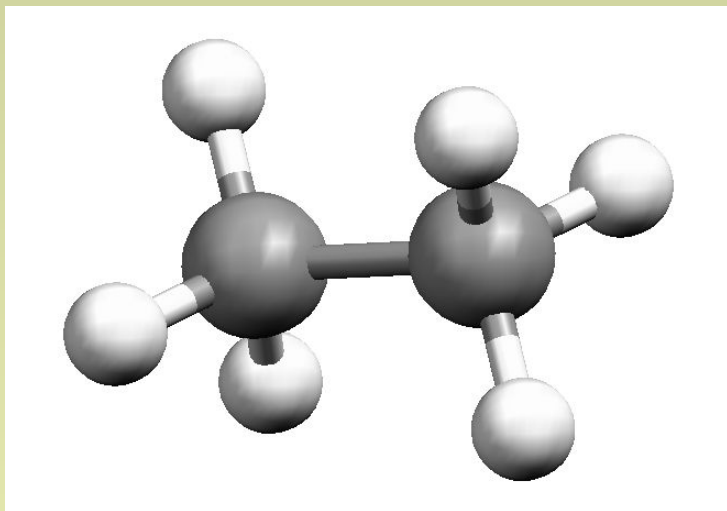
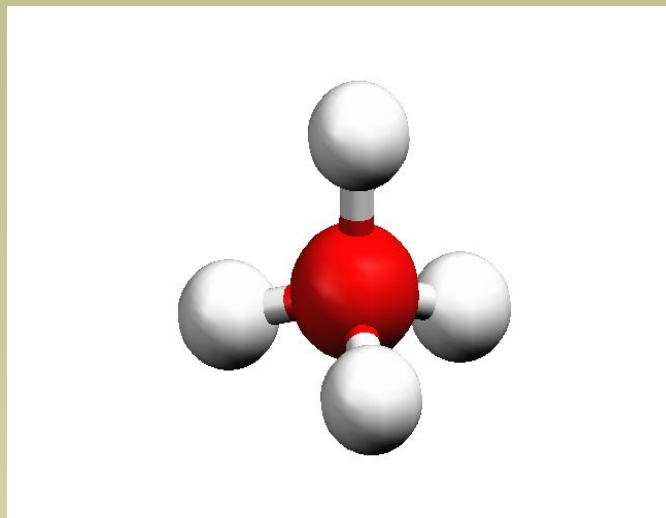
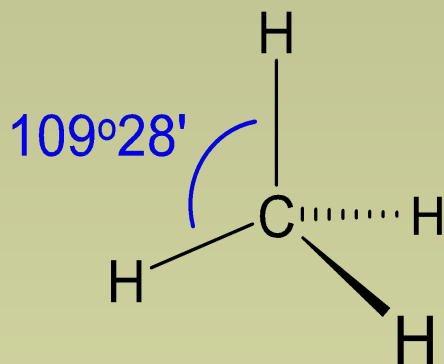


метан

Алканы



Строение алканов

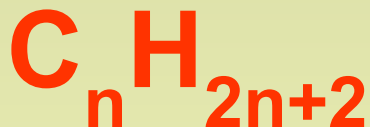
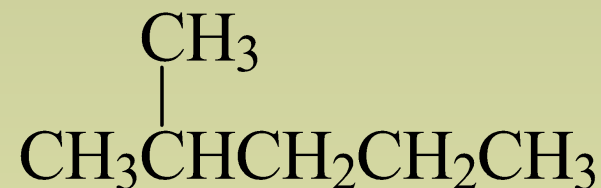
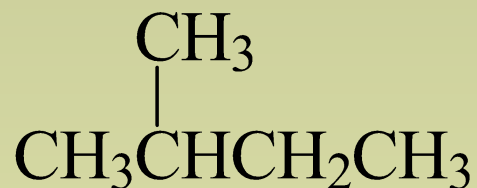
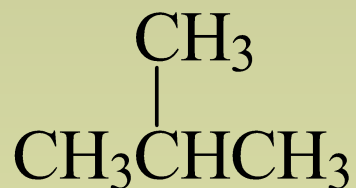


Алканы

Гомологический ряд метана



Гомологический ряд изобутана

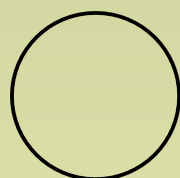
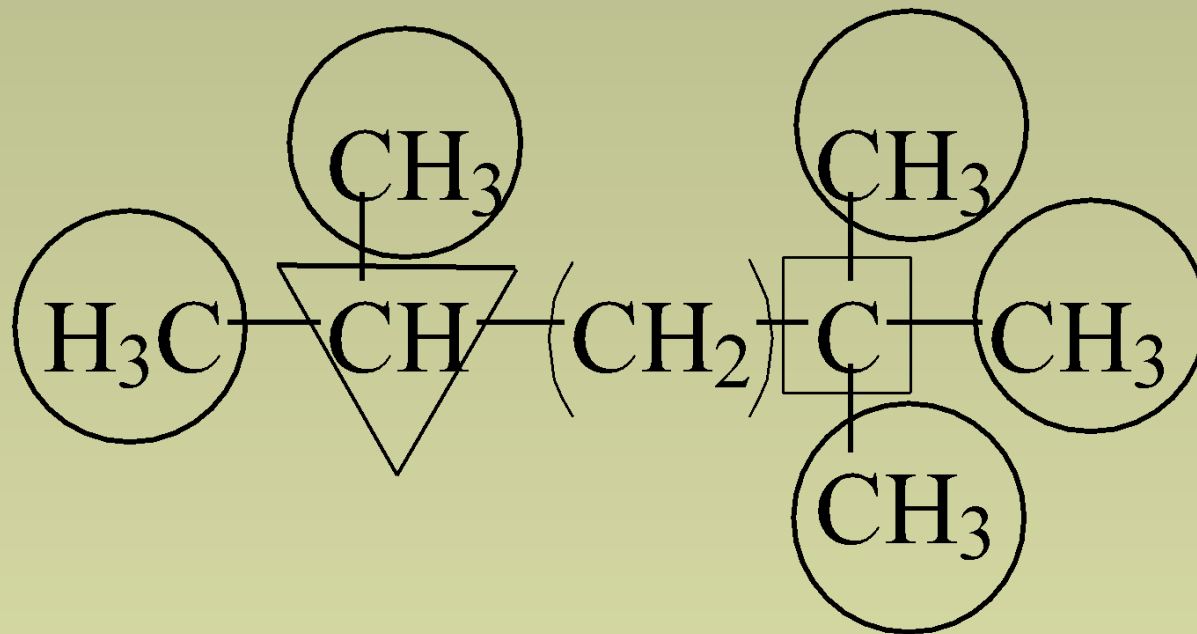


Алканы. Номенклатура.

Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Углеводород (алкан)		Радикал (алкил)	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	$\text{CH}_3\text{—}$	метил
CH_3CH_3	этан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	пропил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{—}$	бутил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{—}$	пентил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{—}$	гексил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{—}$	гептил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{—}$	октил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{—}$	нонил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{—}$	децил (декин)

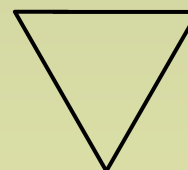
Алканы. Номенклатура



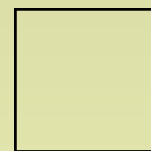
Первичный



Вторичный



Третичный



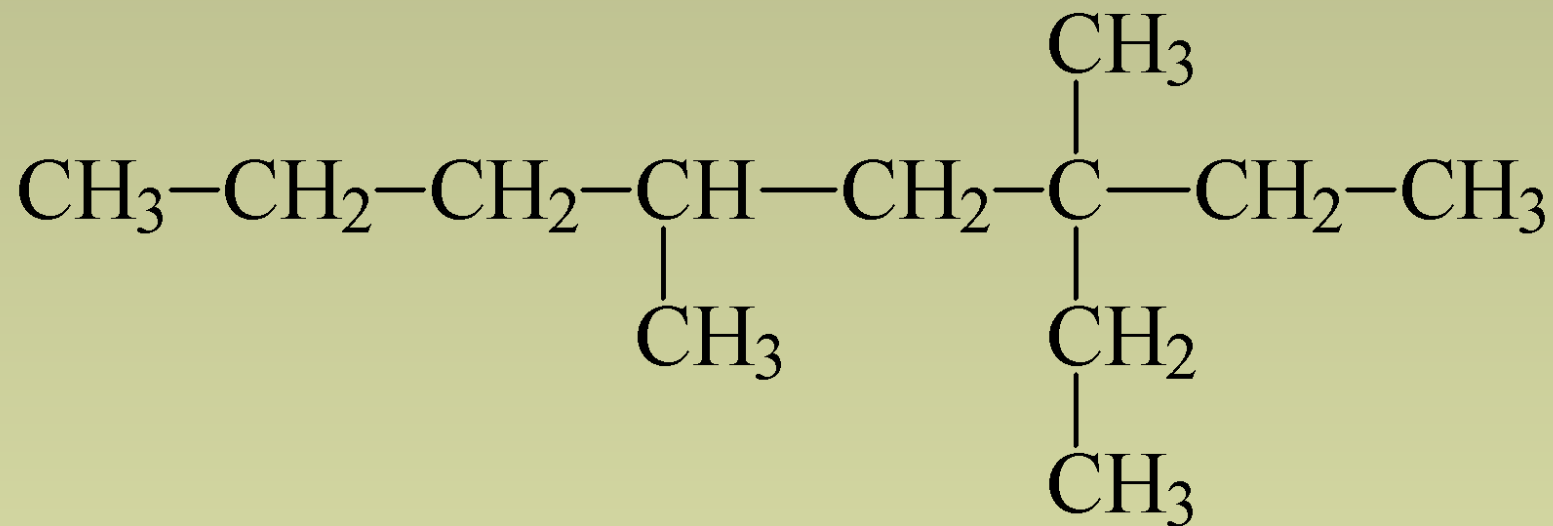
Четвертичный

2,2,4-триметилпентан

Алканы. Номенклатура

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>n</i> -бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$
2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

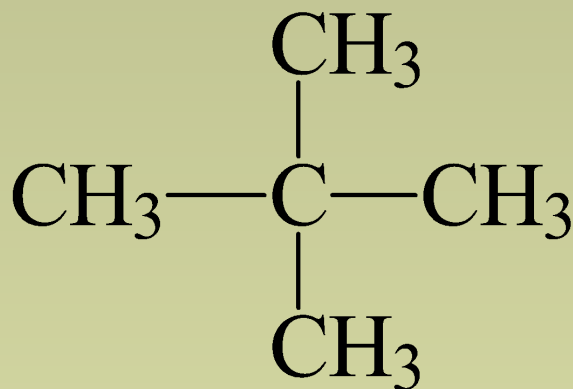
Алканы. Номенклатура



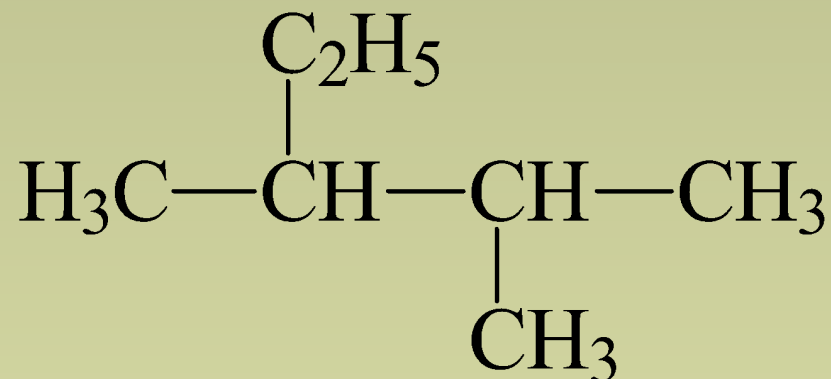
3,5-диметил-3-этилоктан

Алканы. Номенклатура

Рациональная номенклатура



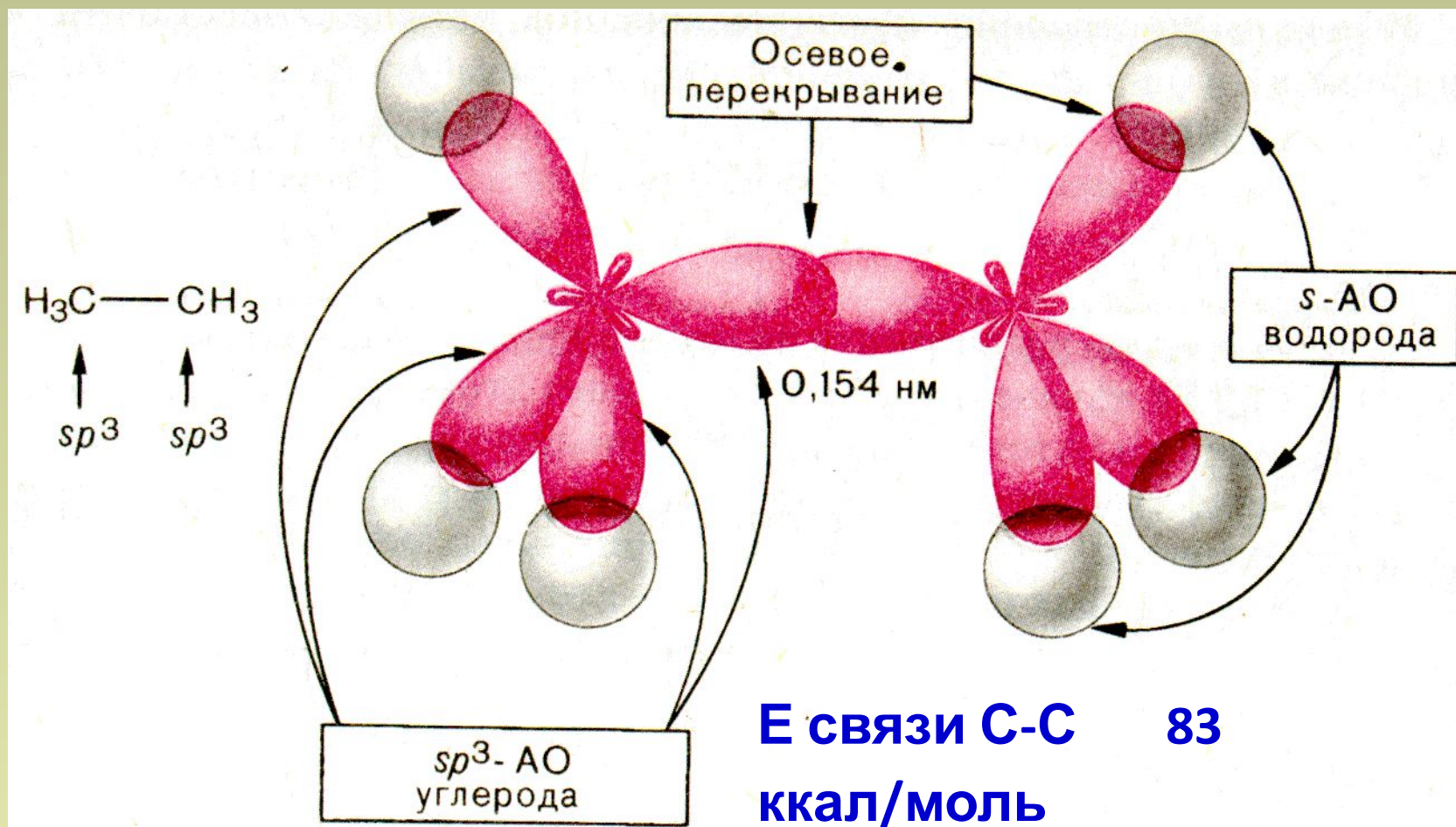
тетраметилметан
(2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

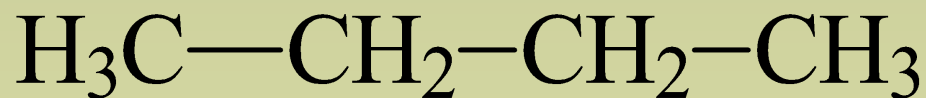
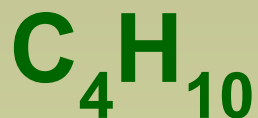
Алканы. Номенклатура

Структурная изомерия



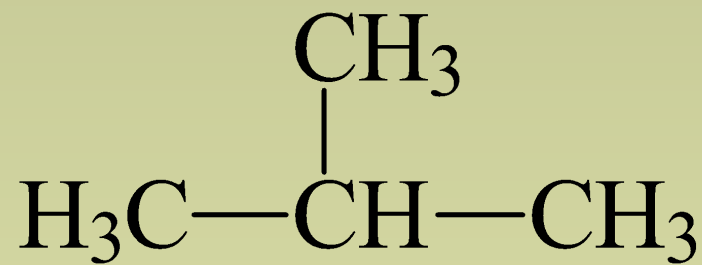
Алканы. Номенклатура

Структурная изомерия



н-бутан

$$T_{\text{кип}} = -0,5^\circ\text{C}$$



изобутан

$$T_{\text{кип}} = -11,7^\circ\text{C}$$

Алканы. Номенклатура

Число изомеров в ряду алканов

Формула	Название	Число изомеров	Формула	Название	Число изомеров
C_1H_4	метан	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан	159
C_2H_6	этан	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан	355
C_3H_8	пропан	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан	802
C_4H_{10}	бутан	2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан	1 858
C_5H_{12}	пентан	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан	4 347
C_6H_{14}	гексан	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан	366 319
C_7H_{16}	гептан	9	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	пентакозан	36 797 588
C_8H_{18}	октан	18	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триаконтан	4 111 846 763
C_9H_{20}	нонан	35	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	тетраконтан	62 491 178 805 831
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	75			

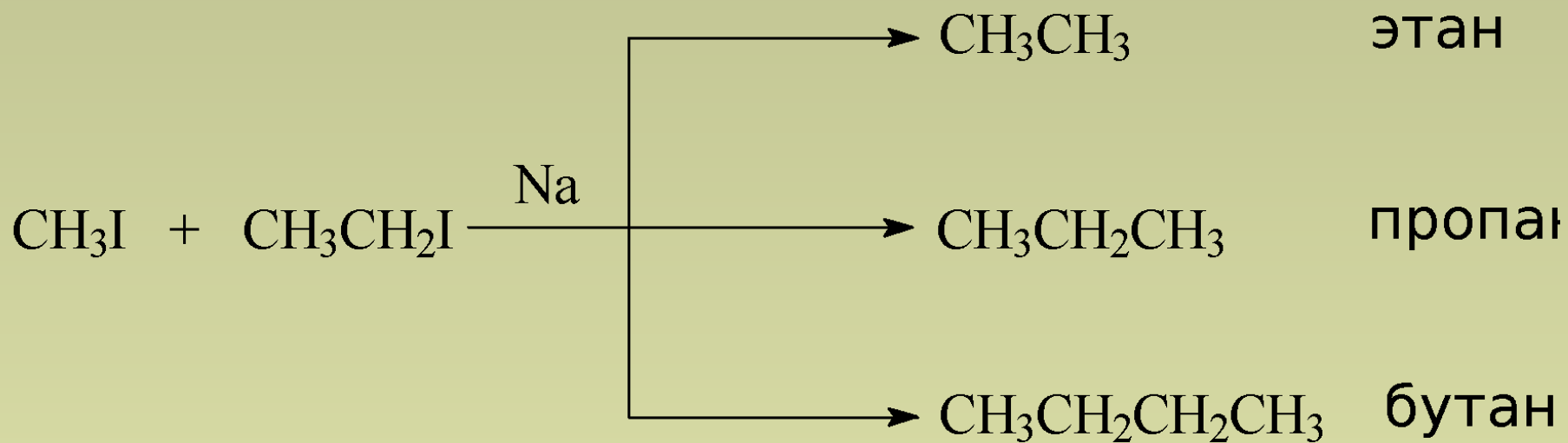
ВЮРЦ (Wurtz), Шарль Адольф



Французский
химик-органик и
педагог

26 ноября 1817 г. —
12 мая 1884 г.

Алканы. Способы получения

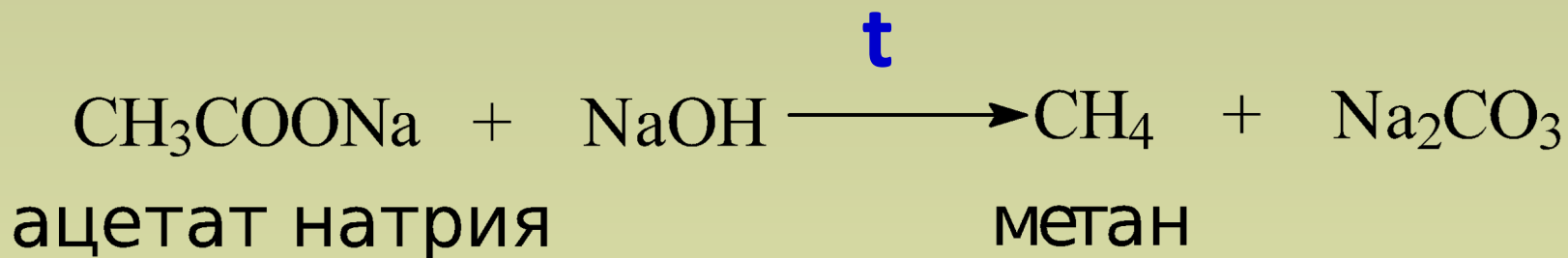


Реакция Ш.А. Вюрца (1854)

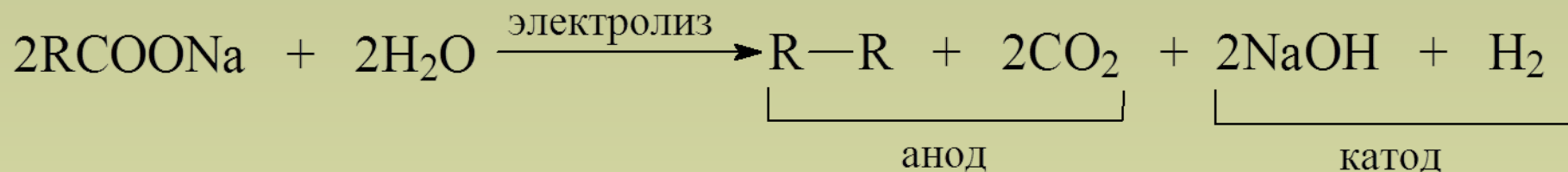
Алканы. Способы получения

*Получение из солей карбоновых кислот
(сплавление)*

(реакция Дюма)



**Электролиз солей щелочных металлов и карбоновых кислот
(реакция Кольбе)**



1849 г

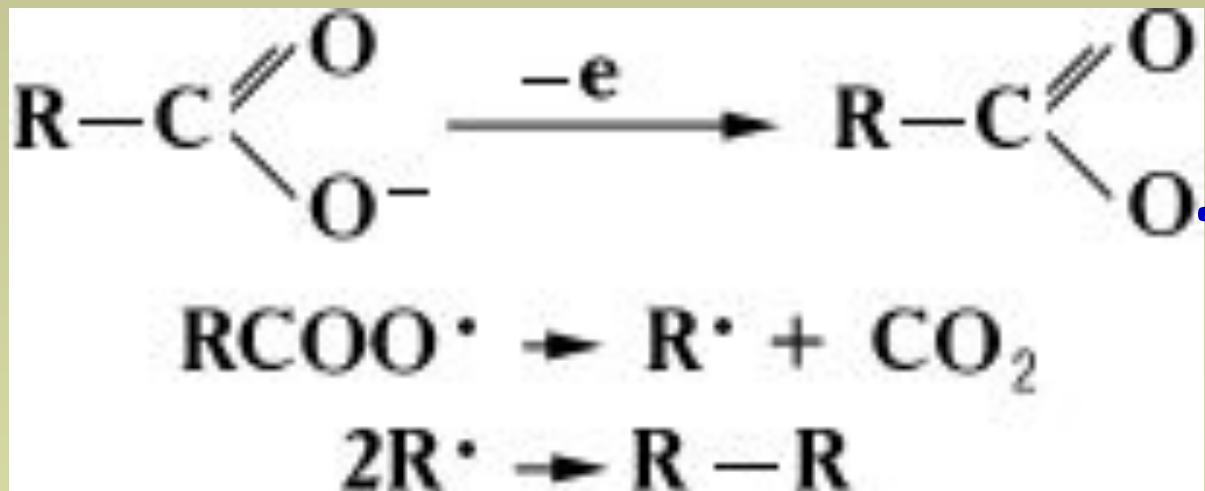
Адольф Вильгельм Герман
Кольбе *Adolph Wilhelm*
Hermann Kolbe



немецкий
химик-органик.

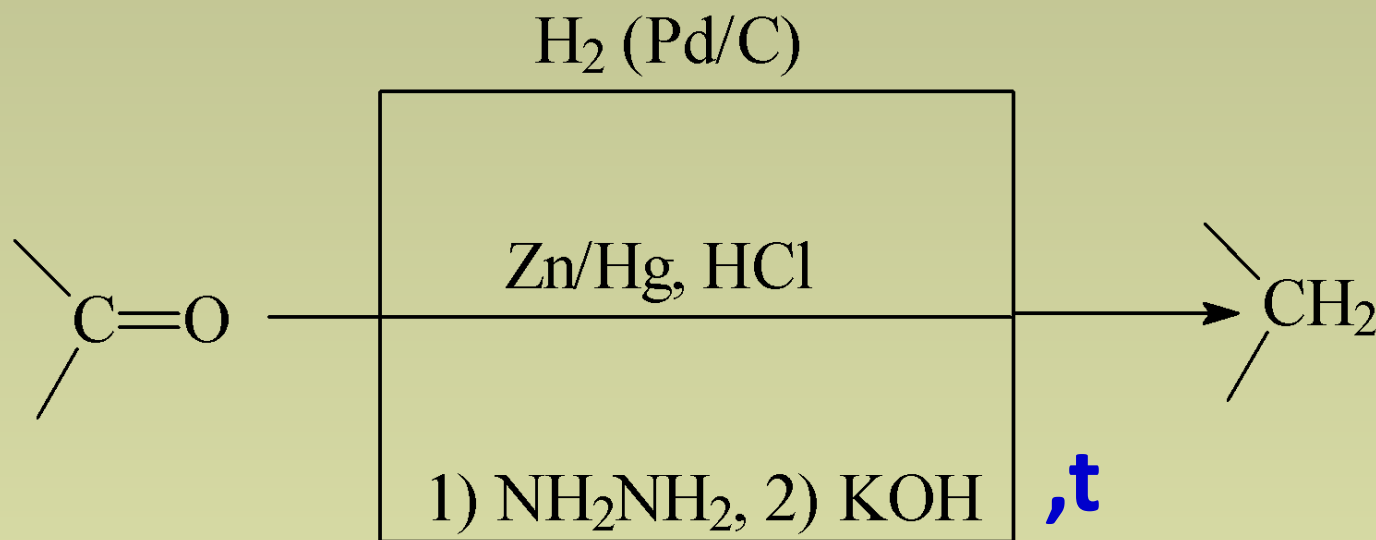
27 сентября 1818 г.
– 25 ноября 1884 г.

Реакция электролиза по Кольбе:



Алканы. Способы получения

Получение алканов из альдегидов и кетонов



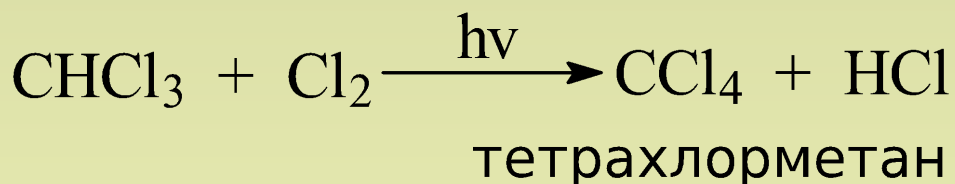
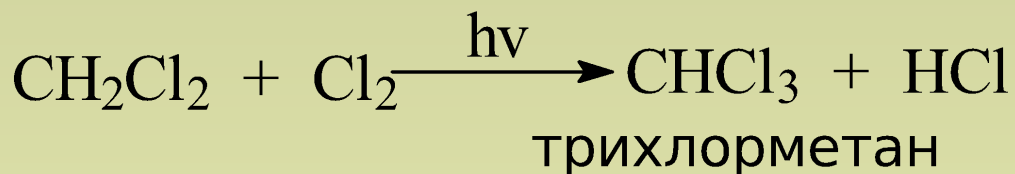
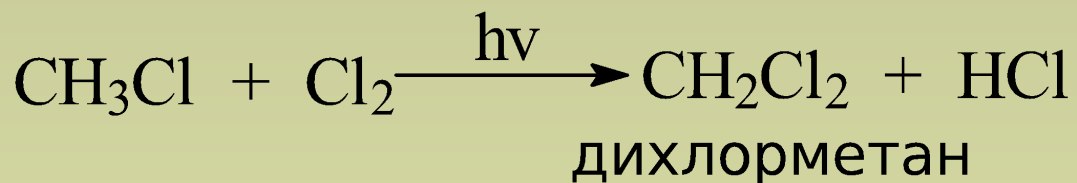
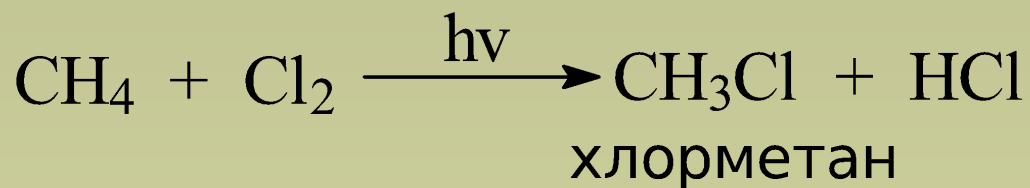
Химические свойства.

Реакции замещения.

Гомолитическое замещение, S_R .

Алканы. Химические свойства

1. Галогенирование



•Механизм радикального замещения (S_R)

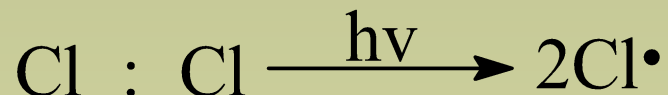
Радикальный цепной механизм - цепь повторяющихся реакций с участием свободно-радикальных частиц.

Цепные реакции - химические реакции, идущие путем последовательного протекания одних и тех же элементарных стадий.

Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

I. Инициирование



ГОМОЛИЗ

1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций :

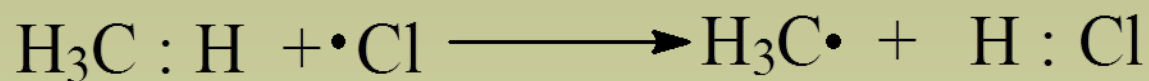
1) нагреванием до температур 200–300 °С –
термолиз (тепловая энергия)

2) облучением – *фотолиз* (лучистая энергия, кванты
света $h\nu$)

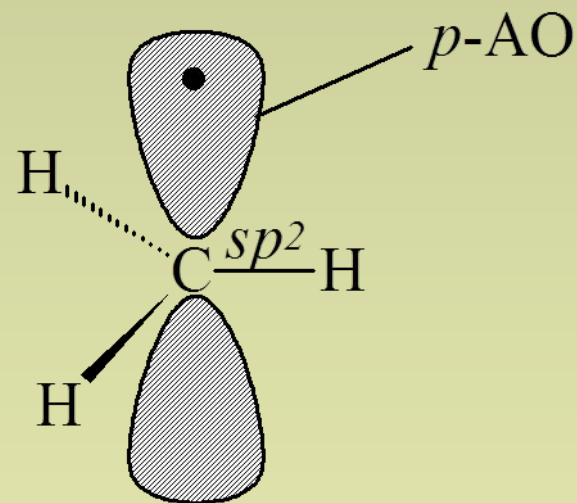
3) введением веществ, достаточно легко
генерирующих свободные радикалы.

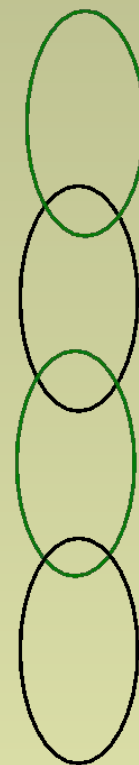
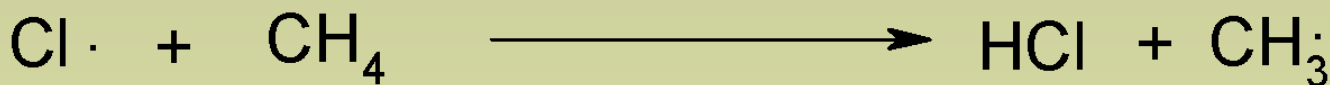
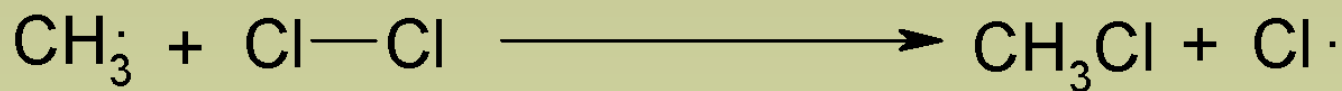
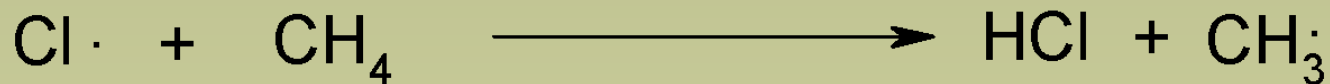


II. Рост цепи



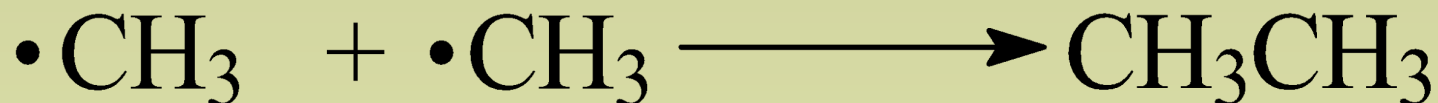
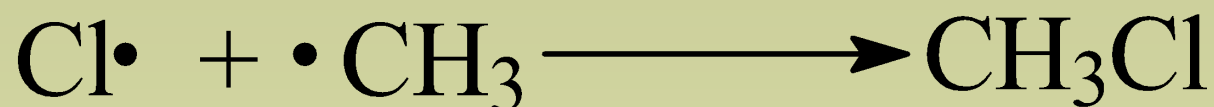
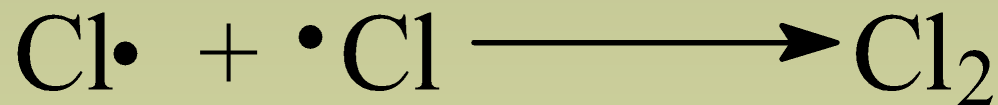
хлорметан





Алканы. Химические свойства

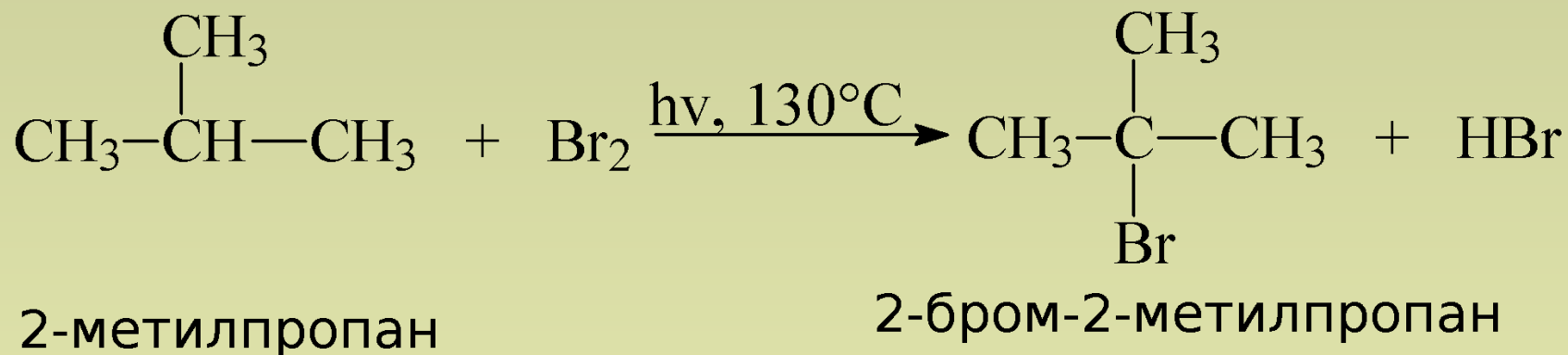
III. Обрыв цепи



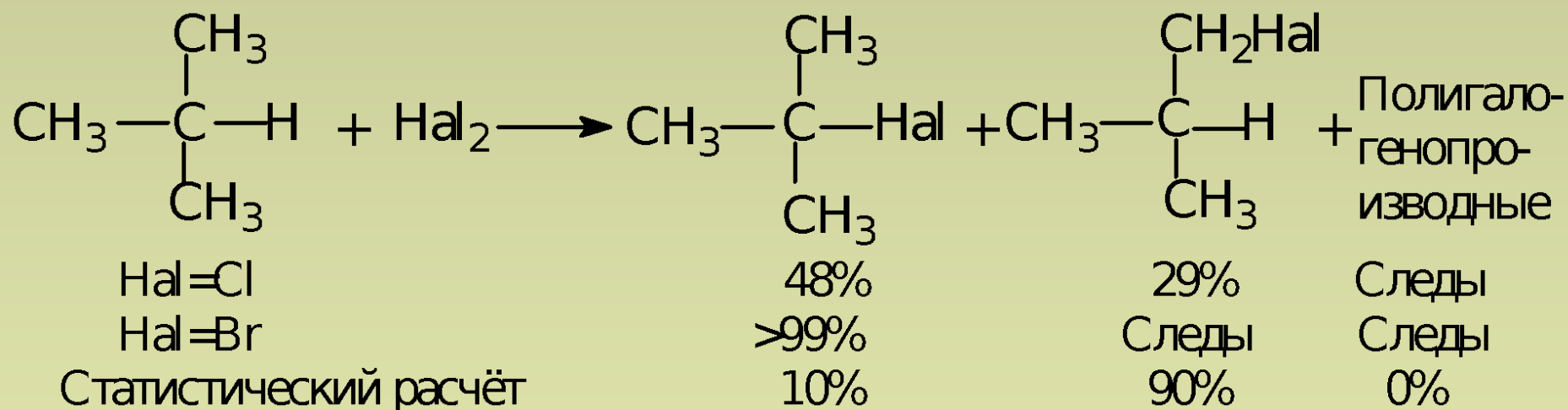
Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

При реакциях SR с углеводородами, содержащими атомы С с различной степенью замещения, наблюдается **региоселективность реакции**



Региоселективность реакции - предпочтительное протекание реакции по одному из нескольких возможных реакционных центров молекулы одной природы:



Галоген в реакции $\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$

F_2 Cl_2 Br_2 I_2

Изменение энтальпии (ккал/моль)

-32 -1 +15 +33

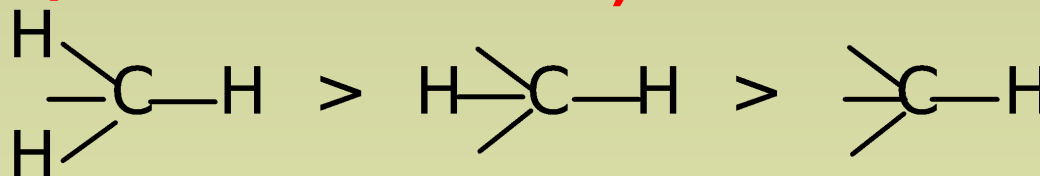
Реакционная способность в ряду галогенов
уменьшается слева направо:



**Региоселективность любой
органической реакции понижается с
увеличением активности реагента**

Селективность реакции S_R объясняется :

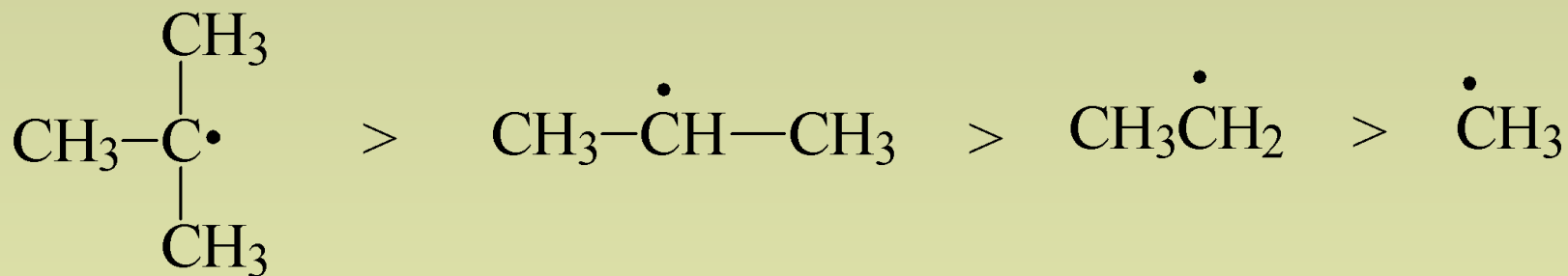
- 1) различиями в прочности первичных, вторичных и третичных C–H связей
- (ниже приведены значения энергий диссоциации этих связей):



Е_{дис.}	406 кДж/моль (97 ккал/моль)	393,5 кДж/моль (94 ккал/моль)	381 кДж/моль (91 ккал/моль) .
-------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

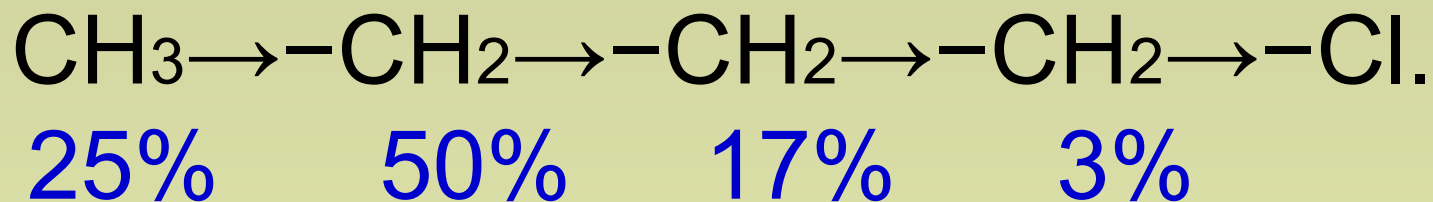
- 2. образование наиболее стабильного промежуточного свободного радикала

Стабильность радикалов:



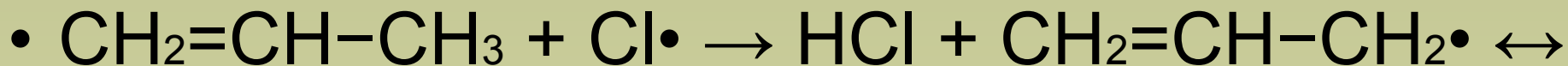
На результат реакции S_R оказывают влияние и электронные эффекты тех заместителей, которые имеются в цепи алкана.

- при фотохимическом хлорировании 1-хлорбутана при $35\text{ }^\circ\text{C}$ региоселективность реакции такова:



Хлорирование в аллильное положение, S_R

~ 450 °C



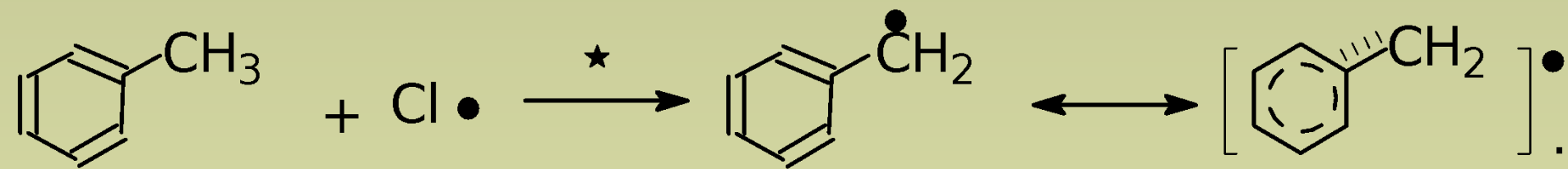
Пропен

Cl_2



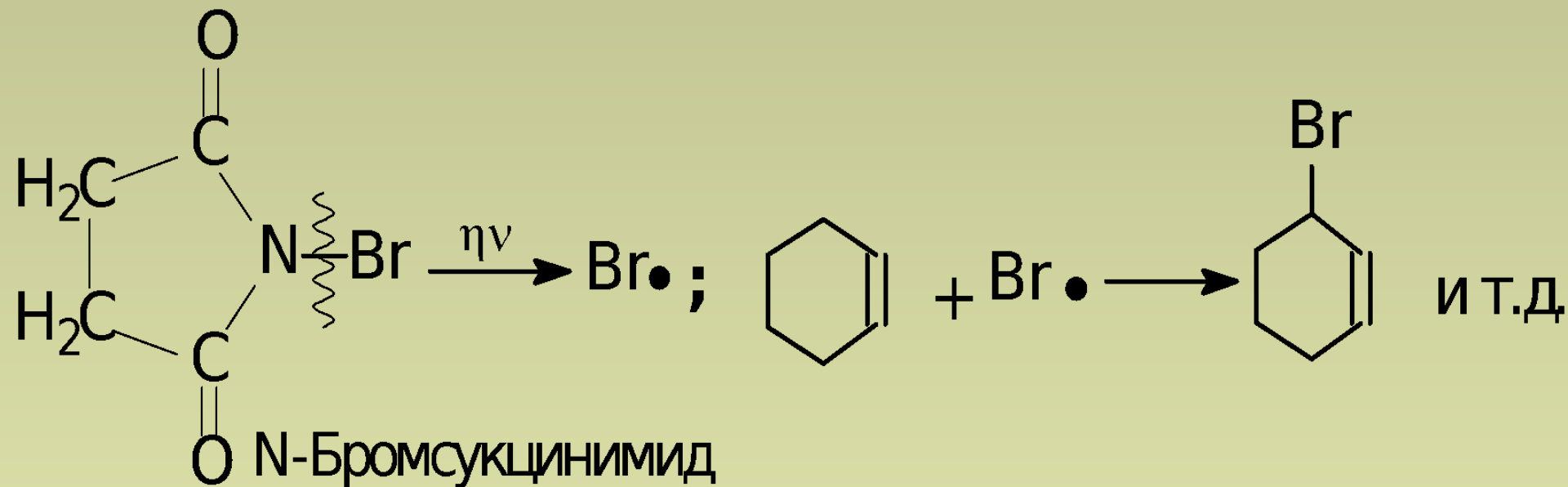
Реакция Львова

При хлорировании толуола :



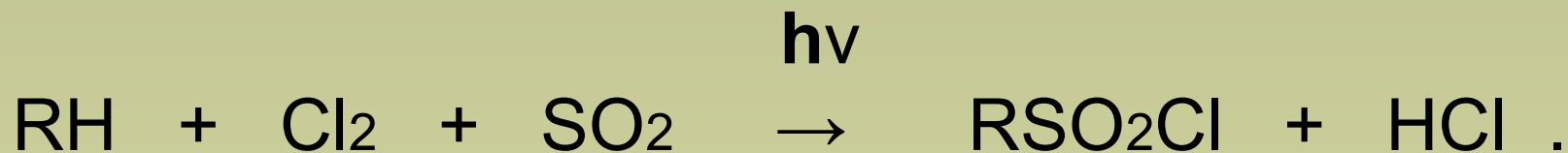
★ — высокая температура + инициаторы;
или SOCl_2 + инициаторы радикалов

Избирательное замещение в α -положение (аллильное положение) к двойной связи:

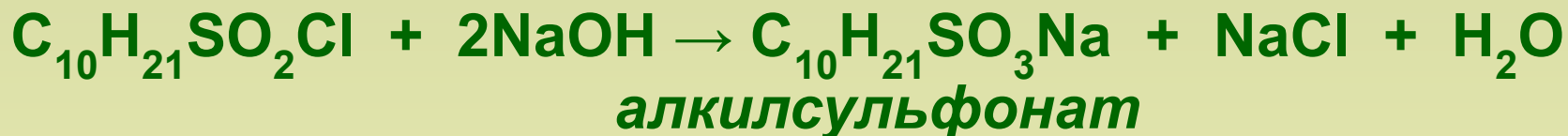
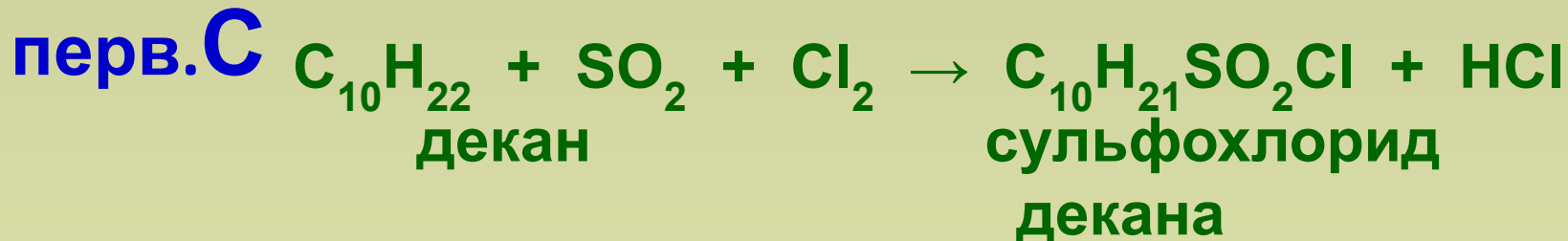


Алканы. Химические свойства

3. Сульфохлорирование



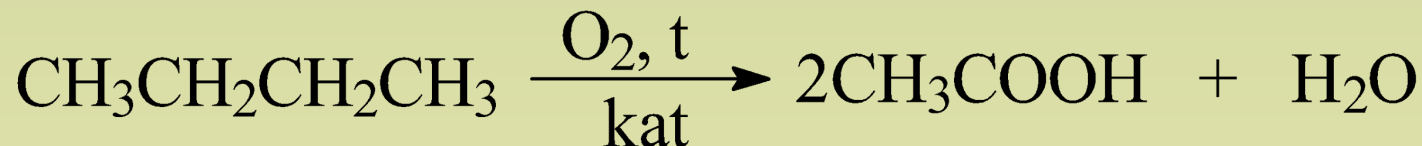
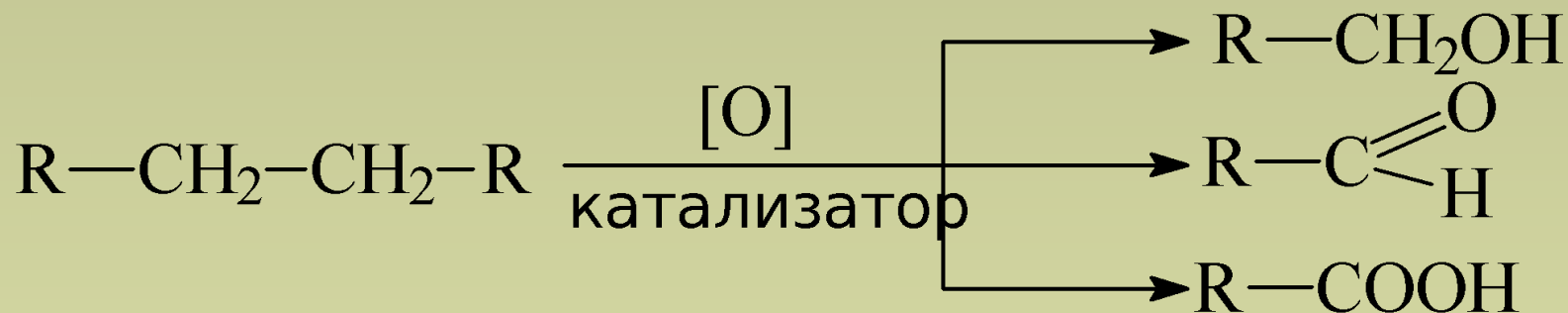
Втор.С >



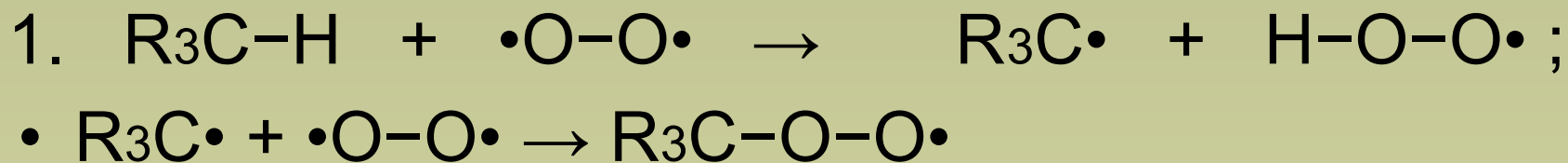
Алканы. Химические свойства

Окисление

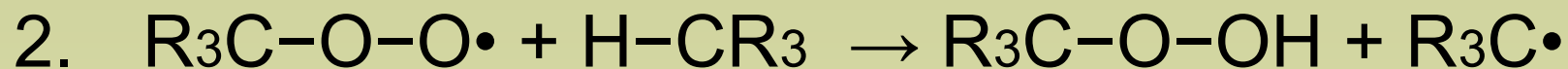
Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.)



Реакция автоокисления (реакция органических соединений с кислородом воздуха в мягких условиях).



Образование перекисного радикала (малая р/с)

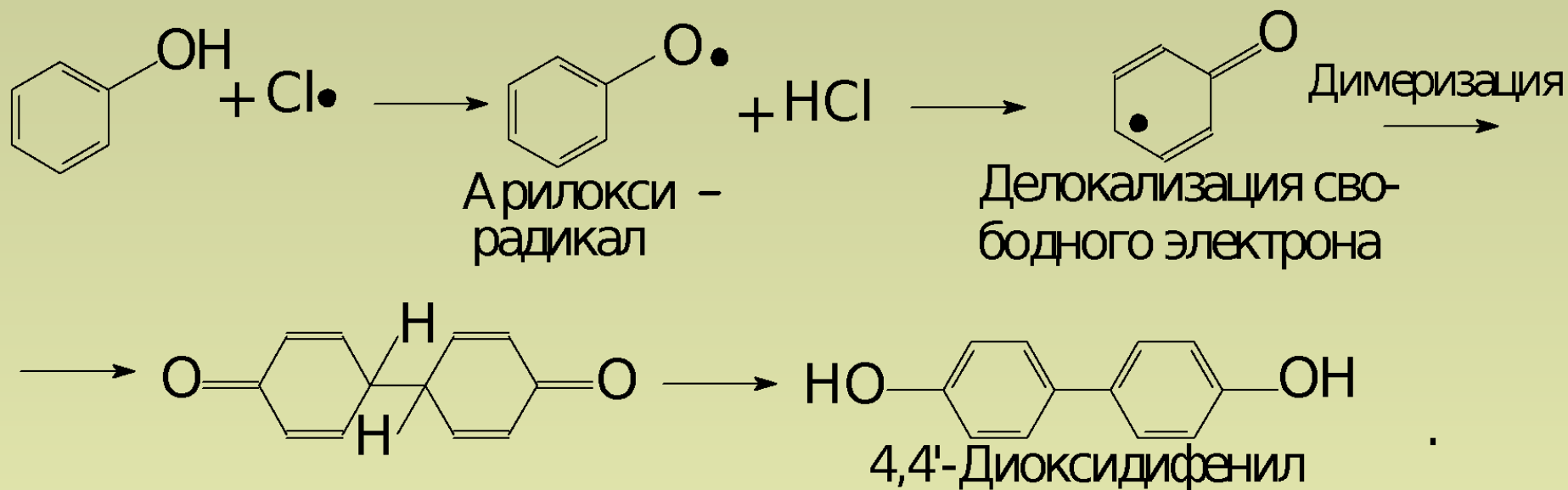


• *Рост цепи* **гидропероксид**

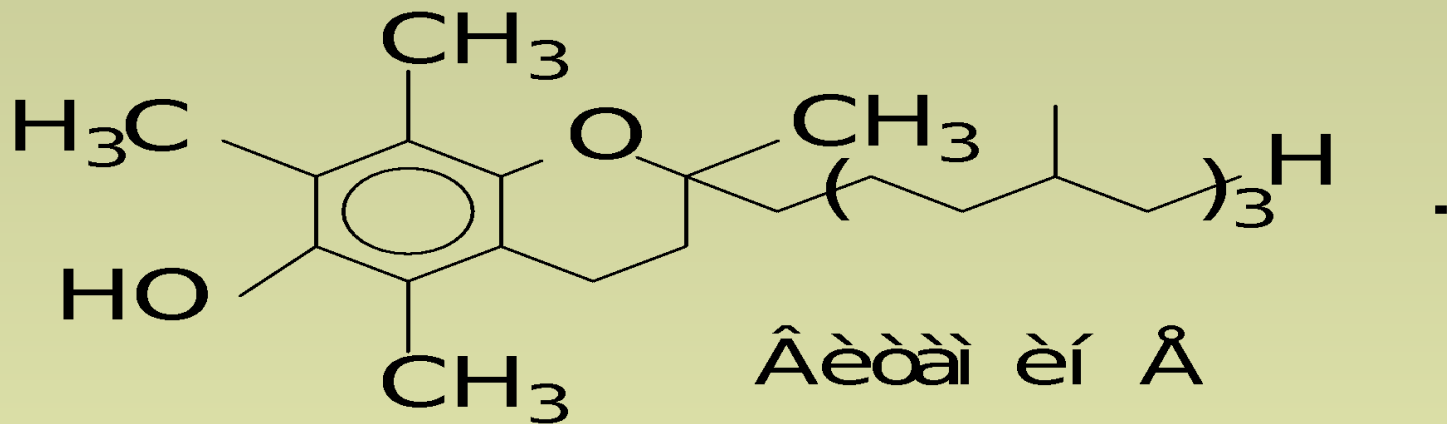
**Реакции автоокисления
региоселективны**

Трет.Н < аллил.Н < бензил.Н

- Реакция свободных радикалов с веществами, обладающими повышенной электронной плотностью (фенолы, хиноны, иод, дифениламин - *ингибиторы цепных реакций*):



α -токоферол (витамин E), **антиоксидант:**



**Спасибо
за
Ваше внимание!**