

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

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

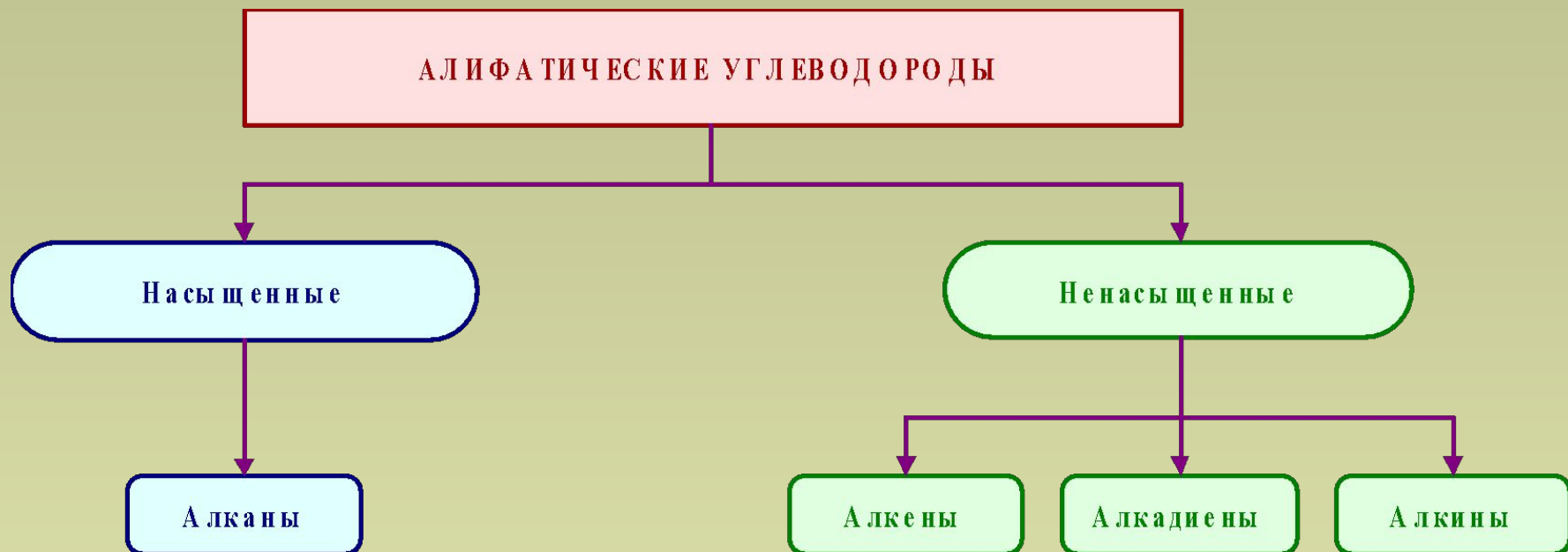
# Радикальное замещение у насыщенного атома углерода.



# Алифатические углеводороды

---

---



# Алканы

---

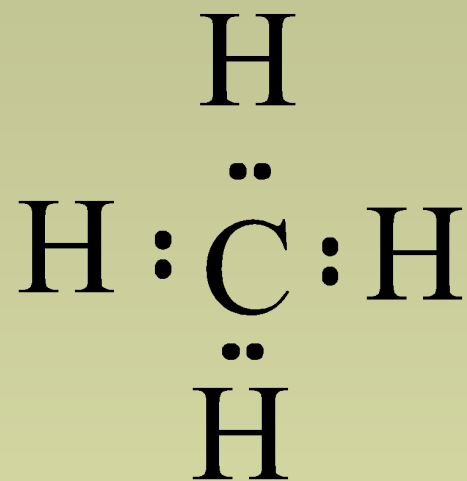
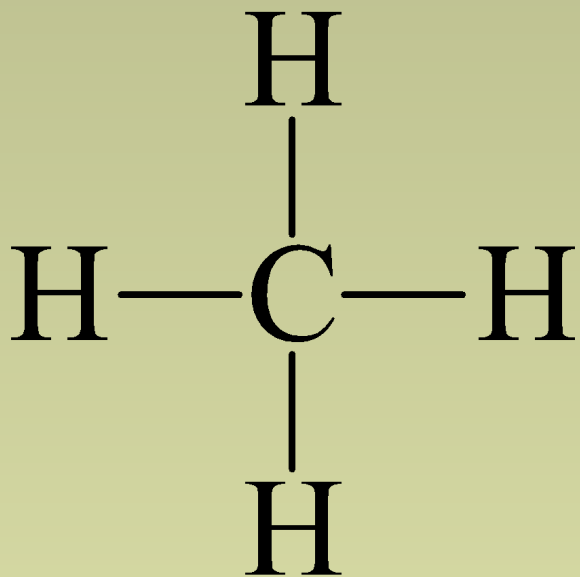
**Алканами** называются насыщенные углеводороды, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, связанных между собой только  $\sigma$ -связями.



# Алканы

---

---

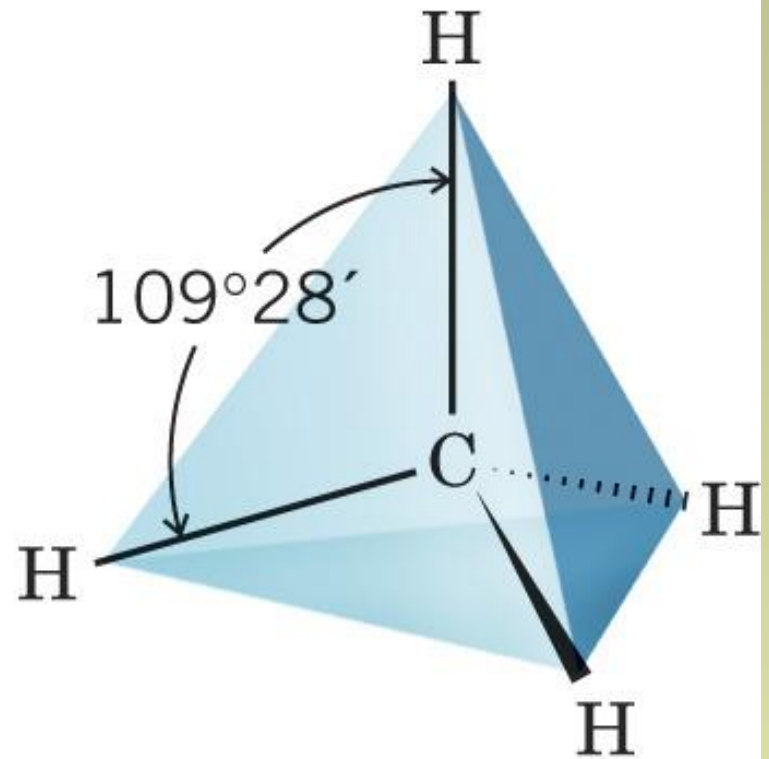
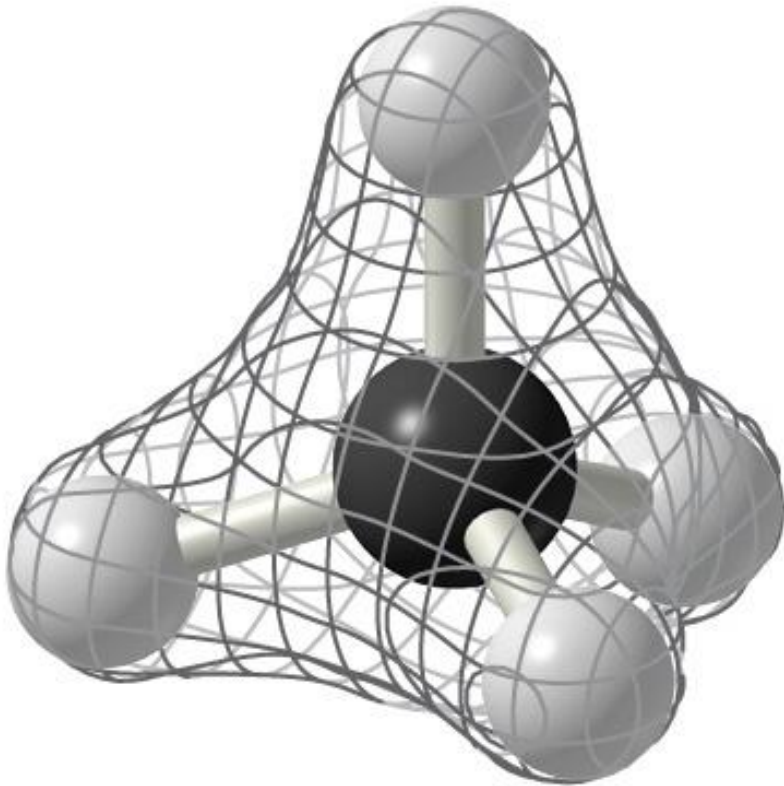


метан

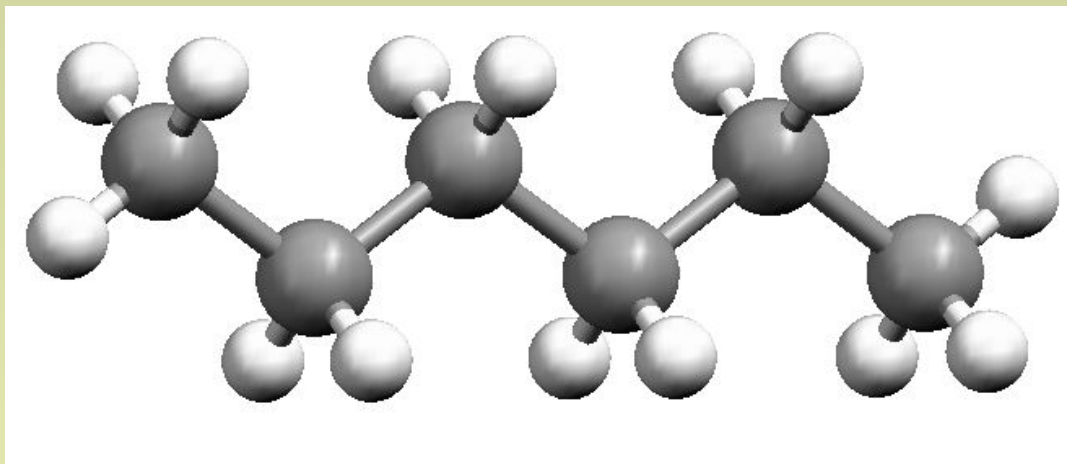
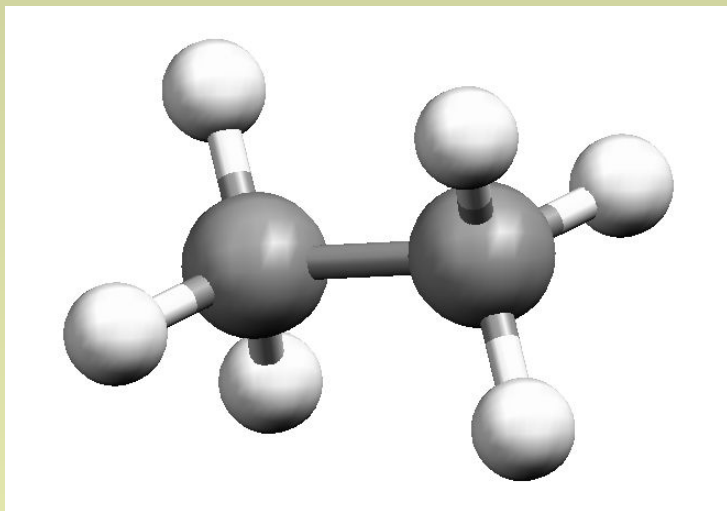
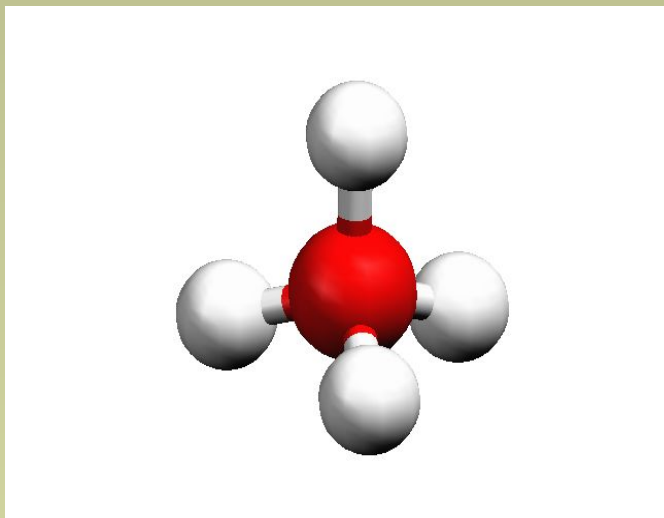
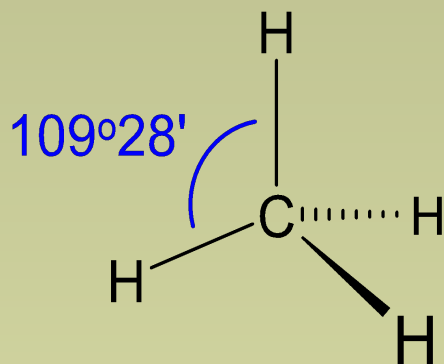
# Алканы

---

---



# Строение алканов



# Алканы

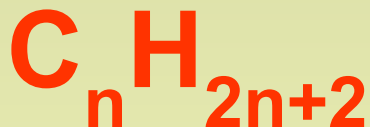
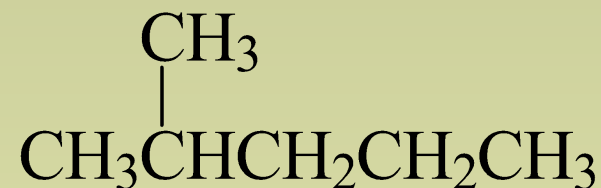
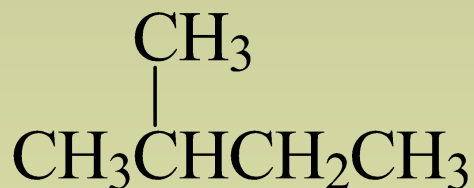
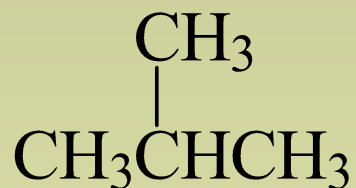
---

---

## Гомологический ряд метана



## Гомологический ряд изобутана



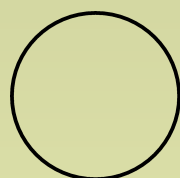
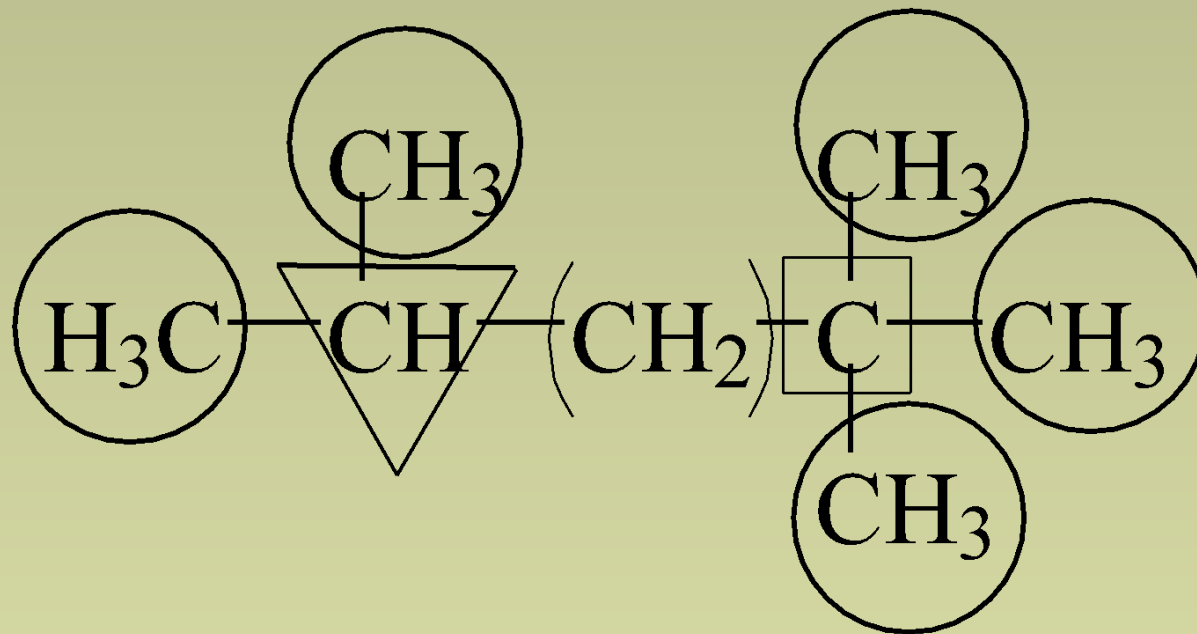


# Алканы. Номенклатура.

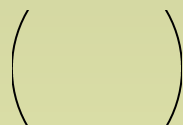
## Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Углеводород (алкан)		Радикал (алкил)	
Формула	Название	Формула	Название
$\text{CH}_4$	метан	$\text{CH}_3\text{—}$	метил
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	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)

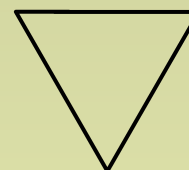
# Алканы. Номенклатура



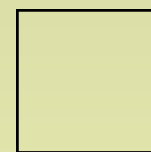
Первичный



Вторичный



Третичный



Четвертичный

**2,2,4-триметилпентан**

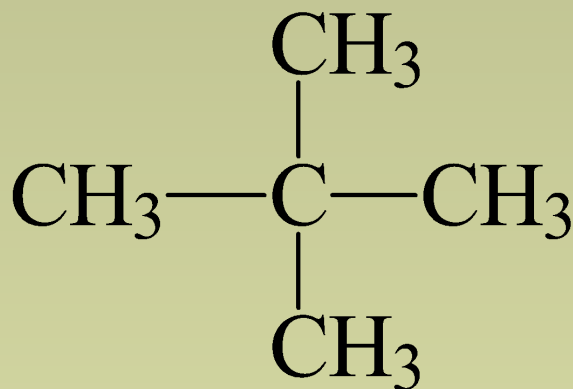
# Алканы. Номенклатура

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	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

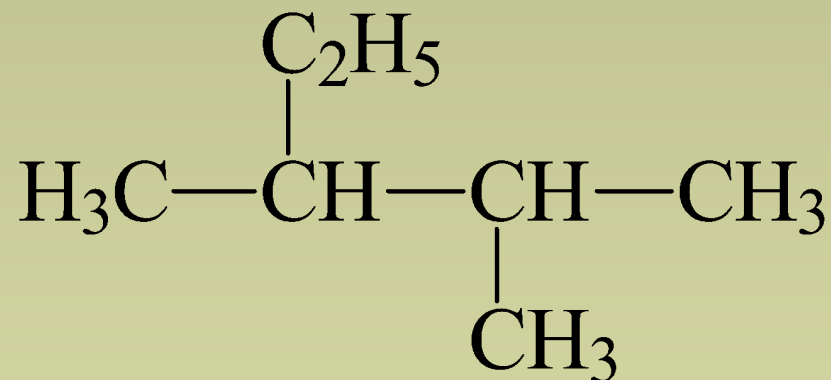


# Алканы. Номенклатура

## Рациональная номенклатура



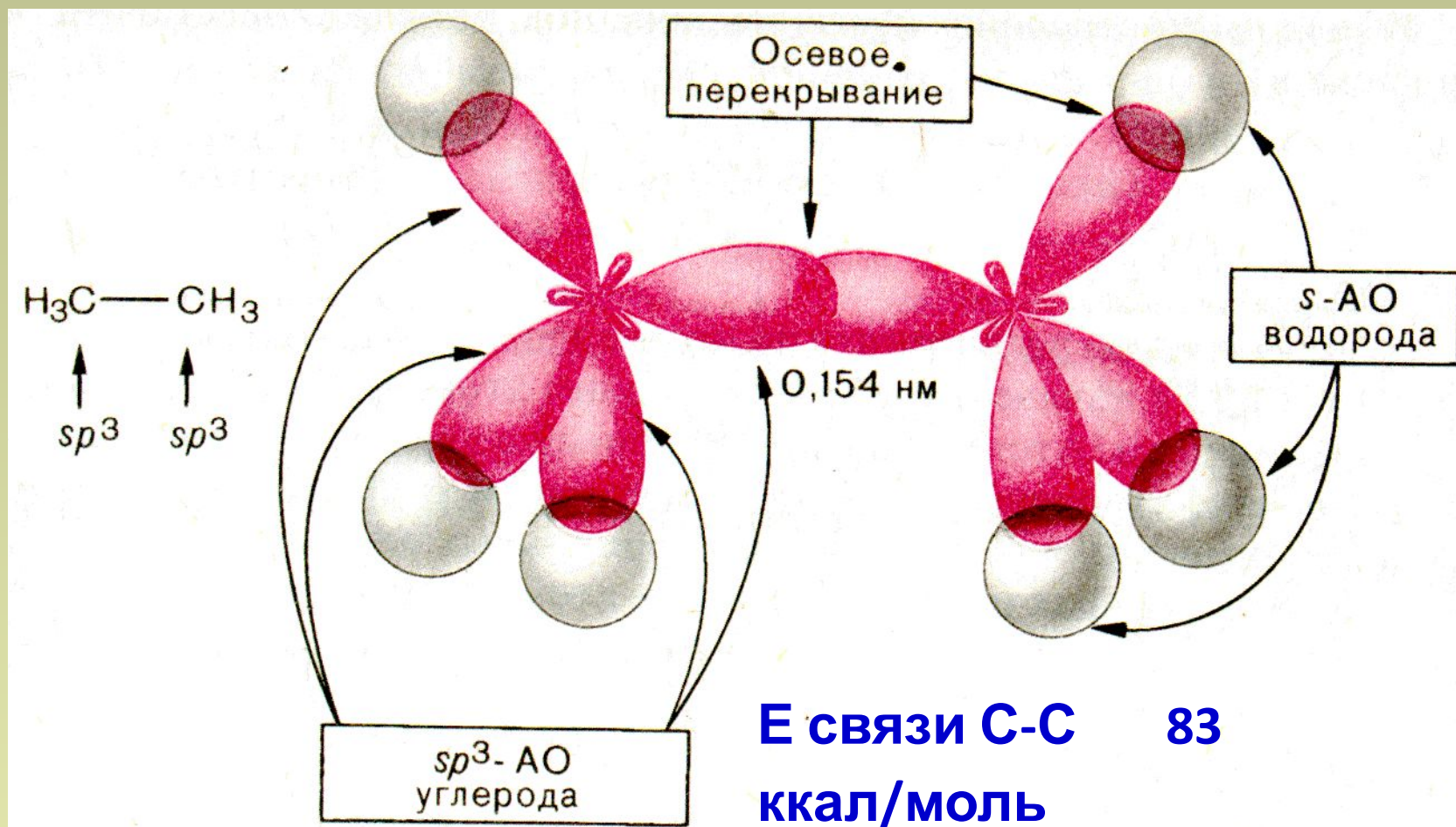
тетраметилметан  
(2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан  
(2,3-диметилпентан)

# Алканы. Номенклатура

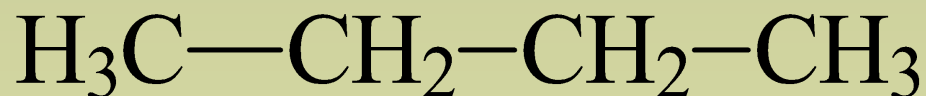
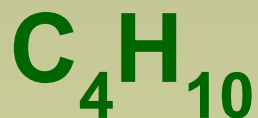
## Структурная изомерия



# Алканы. Номенклатура

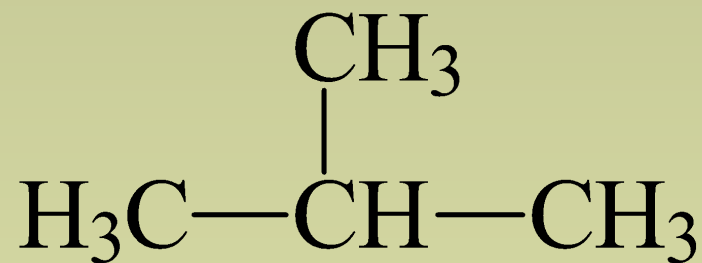
---

## 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
$\text{C}_1\text{H}_4$	метан	1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан	159
$\text{C}_2\text{H}_6$	этан	1	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан	355
$\text{C}_3\text{H}_8$	пропан	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан	802
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	бутан	2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан	1 858
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	пентан	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан	4 347
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	гексан	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан	366 319
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	гептан	9	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	пентакозан	36 797 588
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	октан	18	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триаконтан	4 111 846 763
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	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



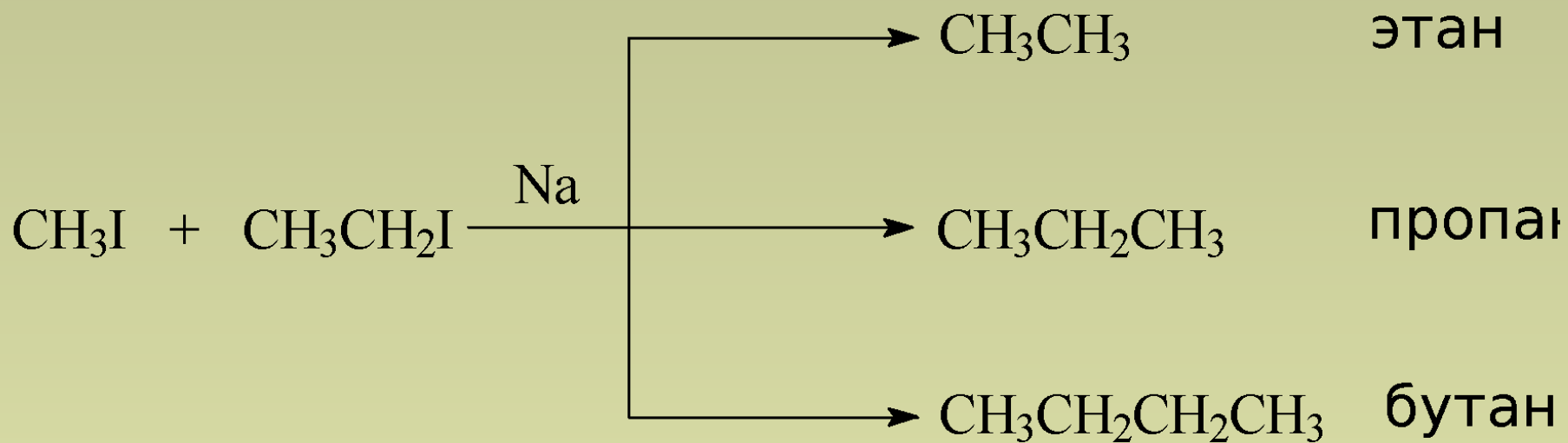
Французский  
химик-органик и  
педагог

26 ноября 1817 г. —  
12 мая 1884 г.

# Алканы. Способы получения

---

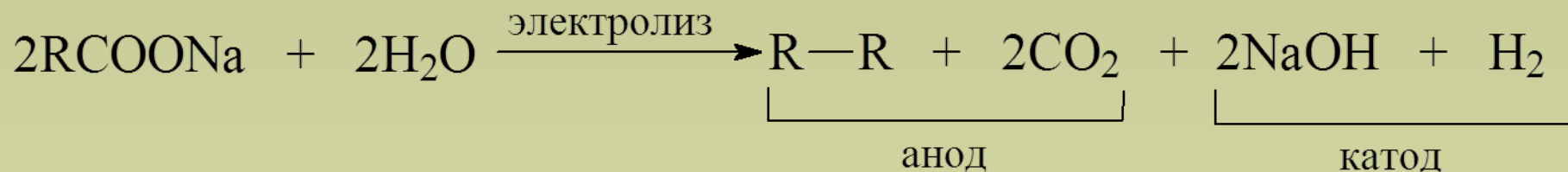
---



**Реакция Ш.А. Вюрца (1854)**



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



**1849 г**

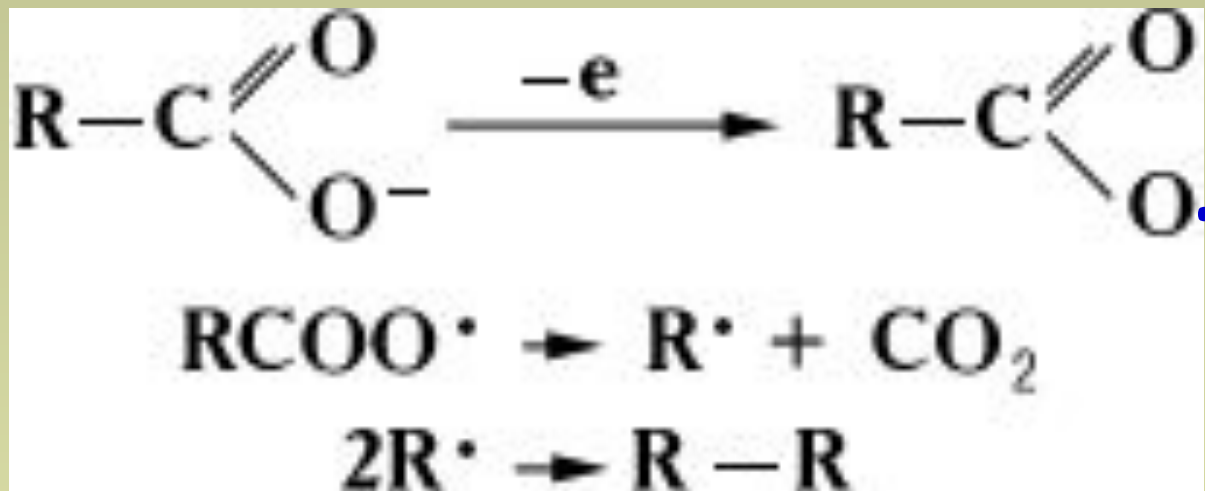
**Адольф Вильгельм Герман**  
**Кольбе**      *Adolph Wilhelm*  
*Hermann Kolbe*



немецкий  
химик-органик.

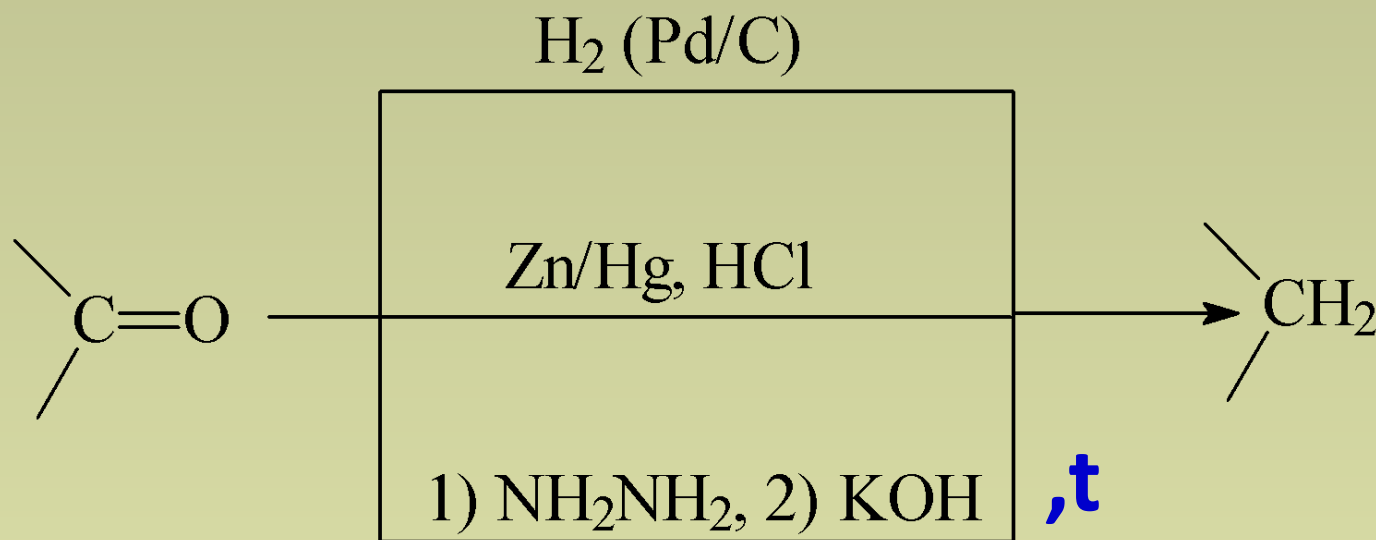
**27 сентября 1818 г.**  
**– 25 ноября 1884 г.**

# Реакция электролиза по Кольбе:



# Алканы. Способы получения

## Получение алканов из альдегидов и кетонов





**Химические свойства.**

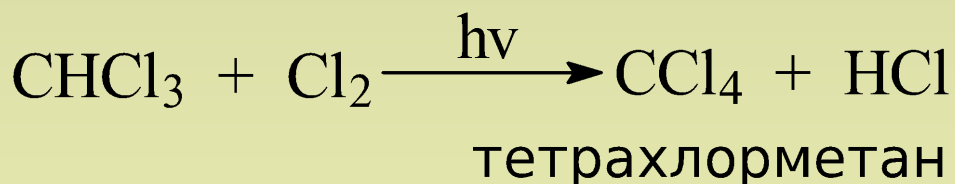
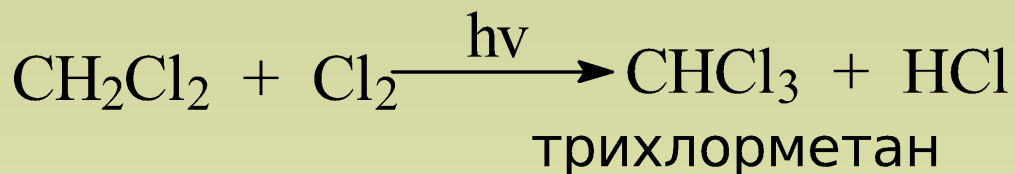
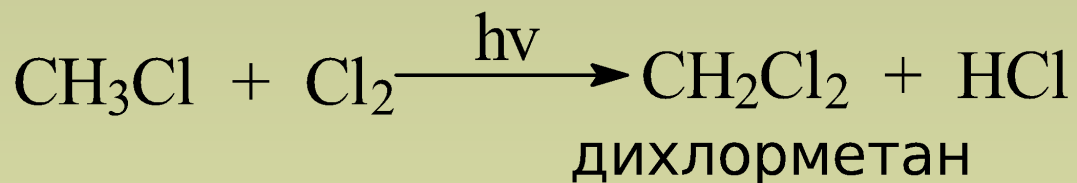
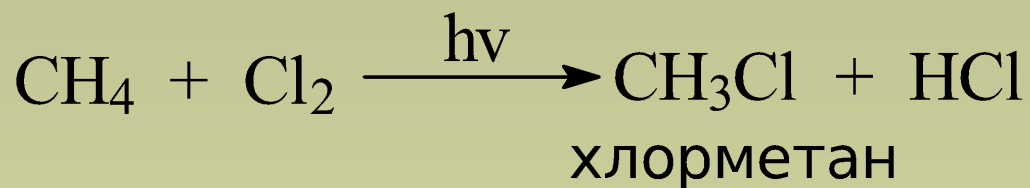
**Реакции замещения.**

**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.

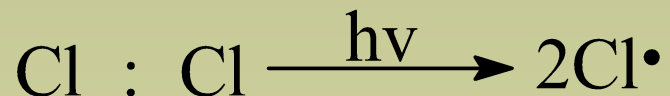
# Алканы. Химические свойства

---

---

## 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  $h\nu$ )

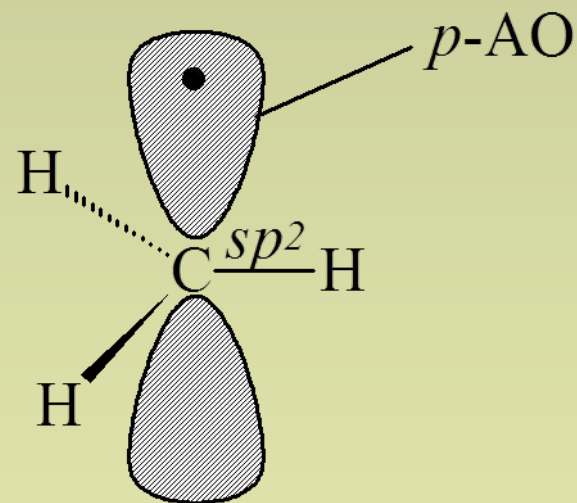
3) введением веществ, достаточно легко  
генерирующих свободные радикалы.

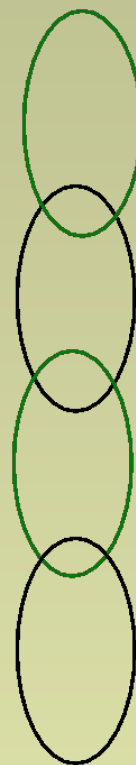
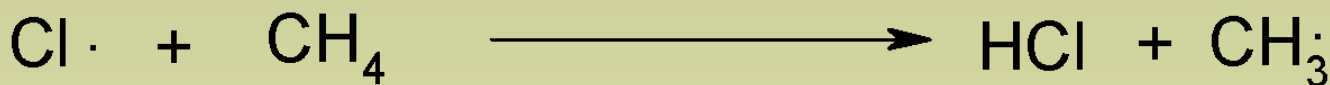
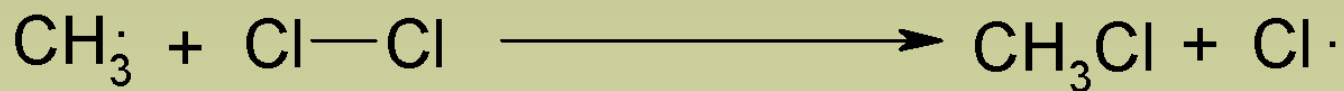


## II. Рост цепи



хлорметан



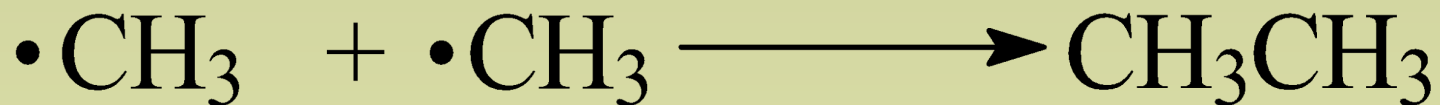
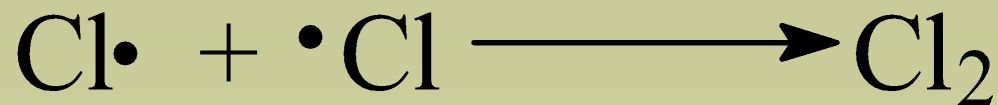


# Алканы. Химические свойства

---

---

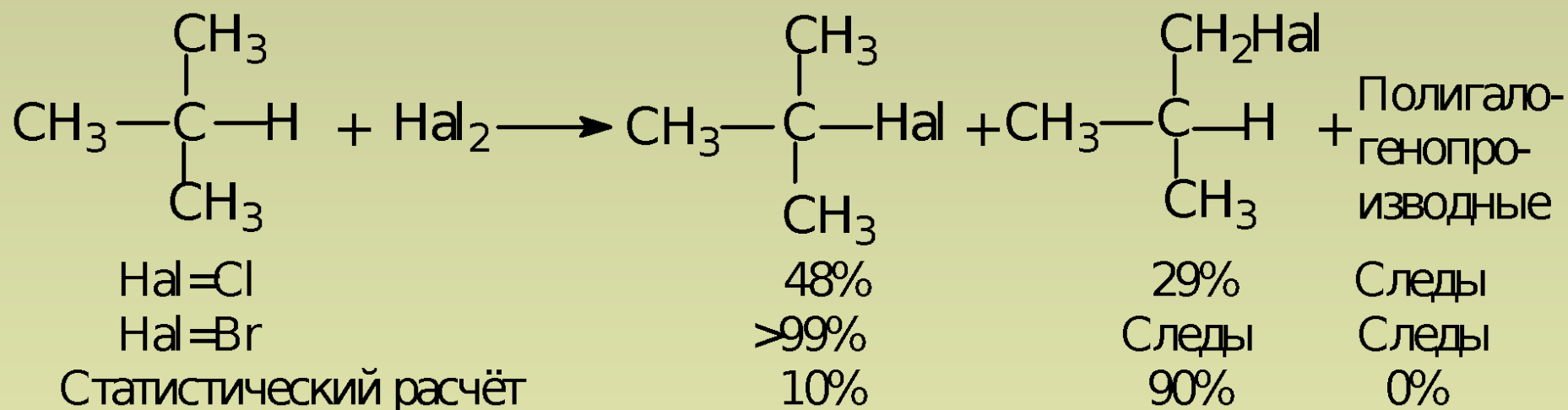
## III. Обрыв цепи







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



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

$\text{F}_2$     $\text{Cl}_2$     $\text{Br}_2$     $\text{I}_2$

Изменение энтальпии (ккал/моль)

-32   -1   +15   +33

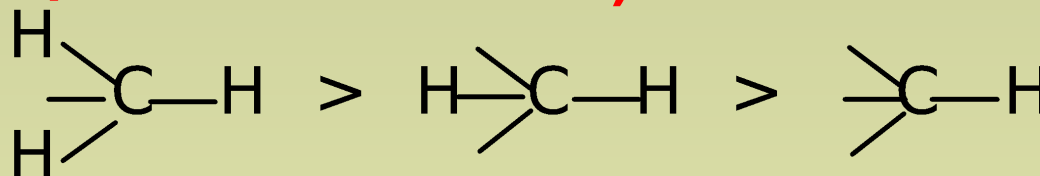
Реакционная способность в ряду галогенов  
уменьшается слева направо:



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

## Селективность реакции $S_R$ объясняется :

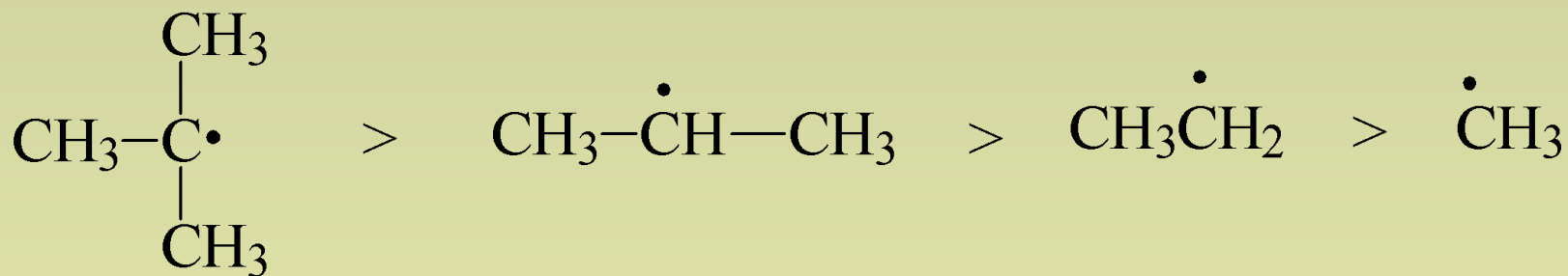
- 1) различиями в прочности первичных, вторичных и третичных C–H связей
- (ниже приведены значения энергий диссоциации этих связей):



<b>Е<sub>дис.</sub></b>	406 кДж/моль (97 ккал/моль)	393,5 кДж/моль (94 ккал/моль)	381 кДж/моль (91 ккал/моль) .
-------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

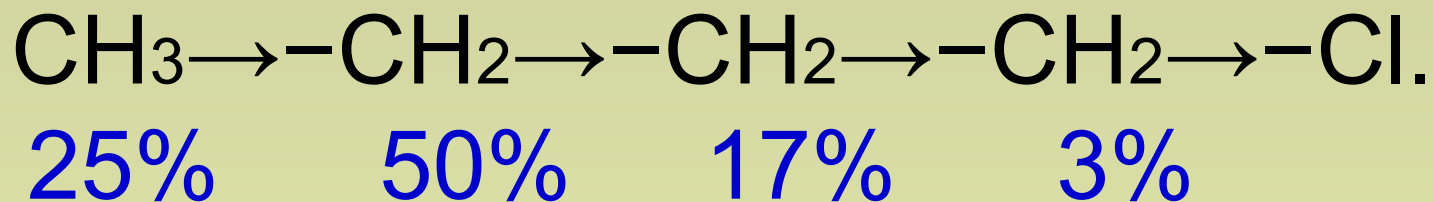
- 2. образование наиболее стабильного промежуточного свободного радикала

Стабильность радикалов:



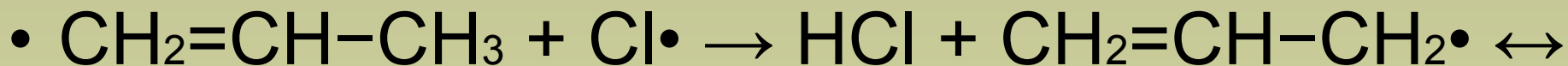
На результат реакции  $S_R$  оказывают влияние и электронные эффекты тех заместителей, которые имеются в цепи алкана.

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



# Хлорирование в аллильное положение, S<sub>R</sub>

~ 450 °C



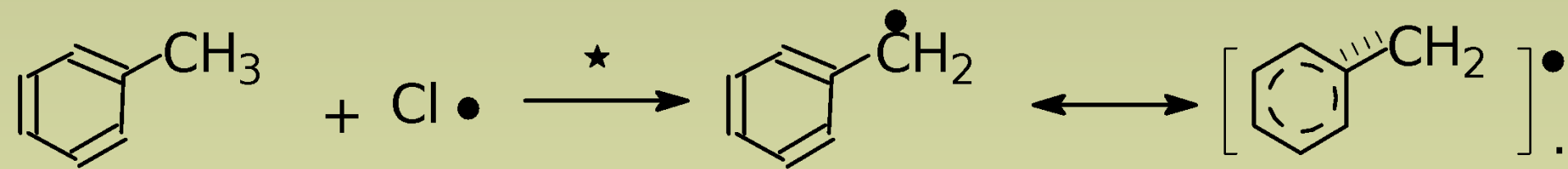
*Пропен*

$\text{Cl}_2$



**Реакция Львова**

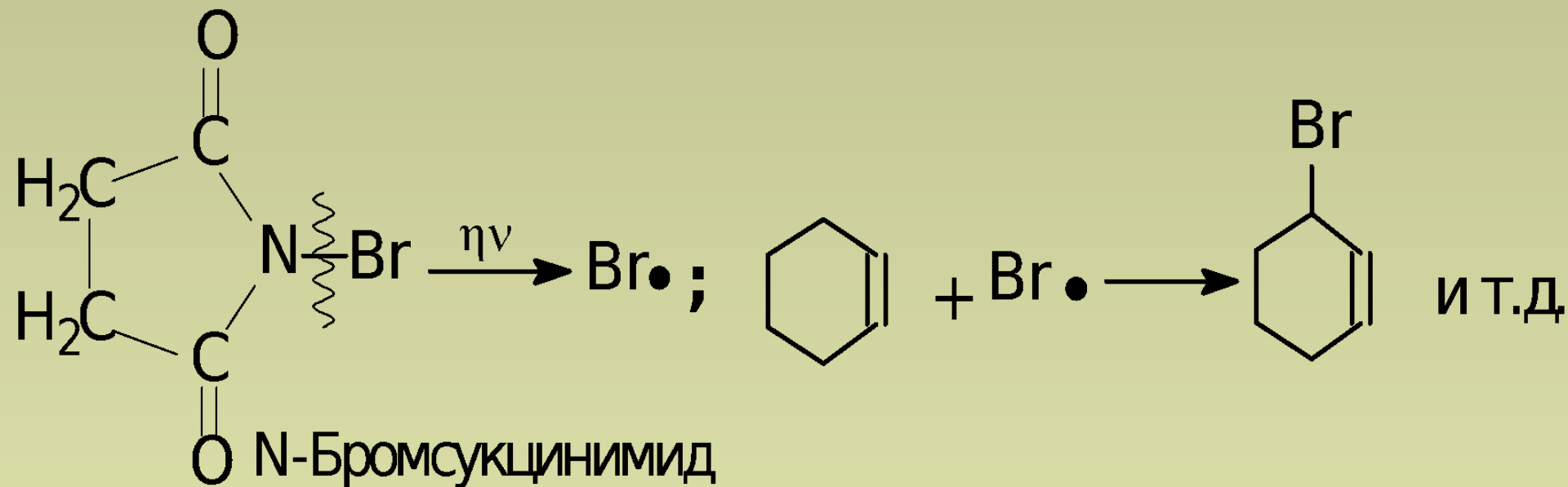
# При хлорировании толуола :



★ — высокая температура + инициаторы;  
или  $\text{SOCl}_2$  + инициаторы радикалов



# Избирательное замещение в $\alpha$ -положение (аллильное положение) к двойной связи:



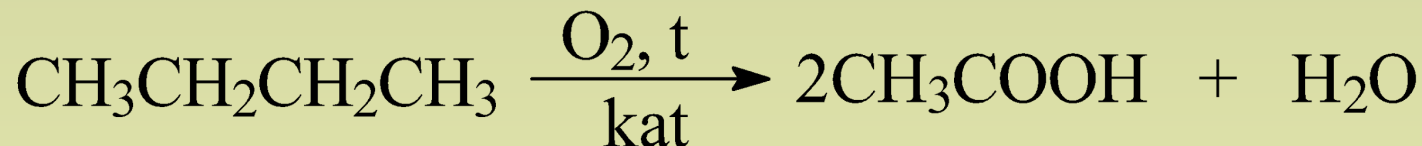
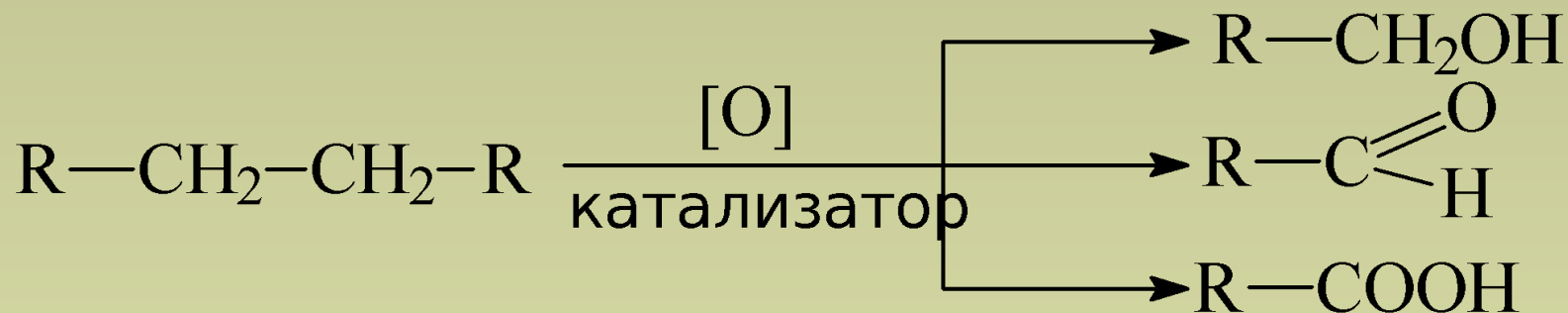




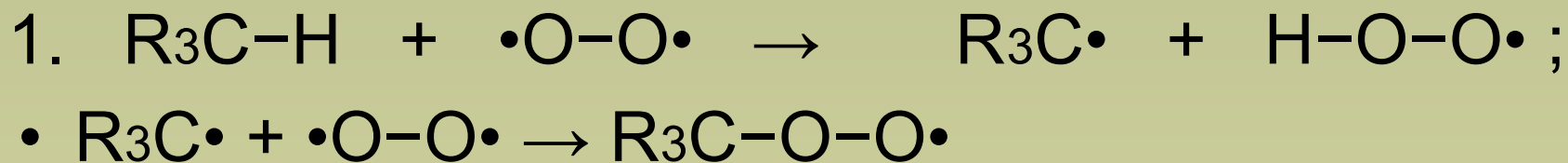
# Алканы. Химические свойства

## Окисление

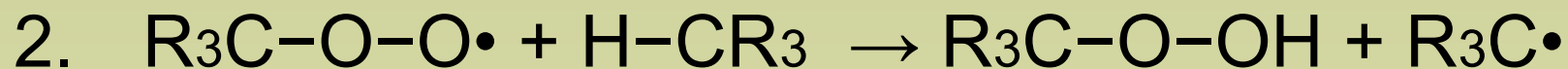
Сильные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.)



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



*Образование перекисного радикала (малая р/с)*

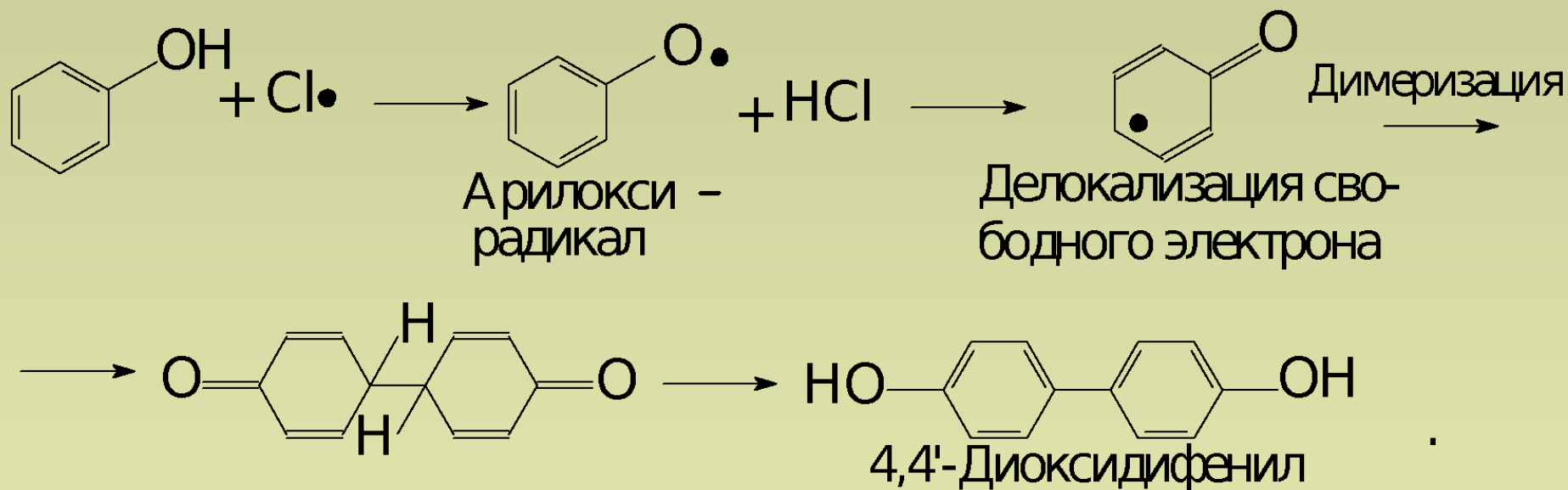


• *Рост цепи* **гидропероксид**

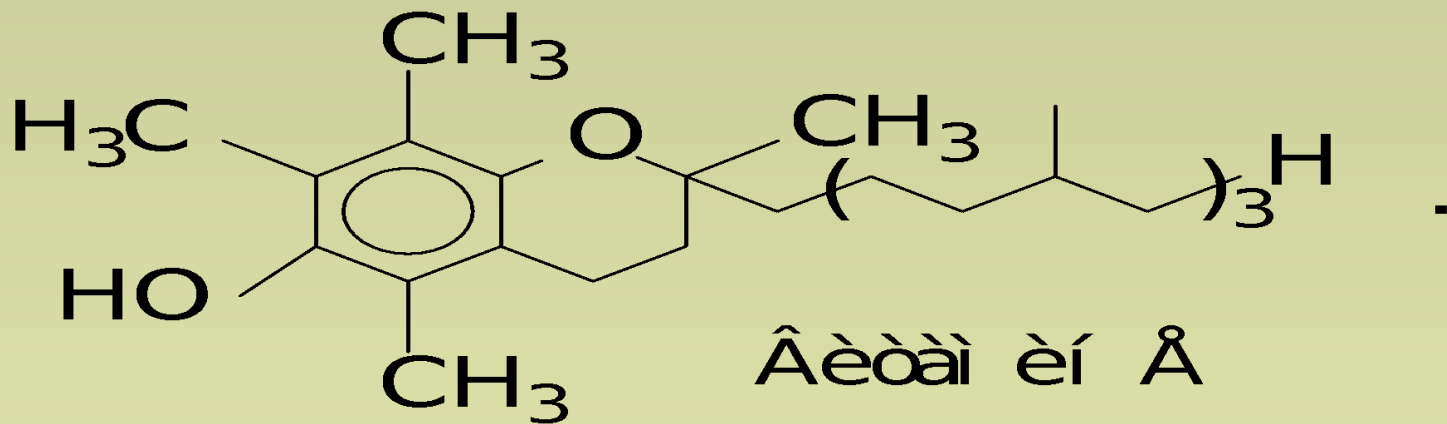
**Реакции автоокисления  
региоселективны**

**Трет.Н < аллил.Н < бензил.Н**

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



# *$\alpha$ -токоферол (витамин E),* **антиоксидант:**



**Спасибо**

**за**

**Ваше внимание!**