

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

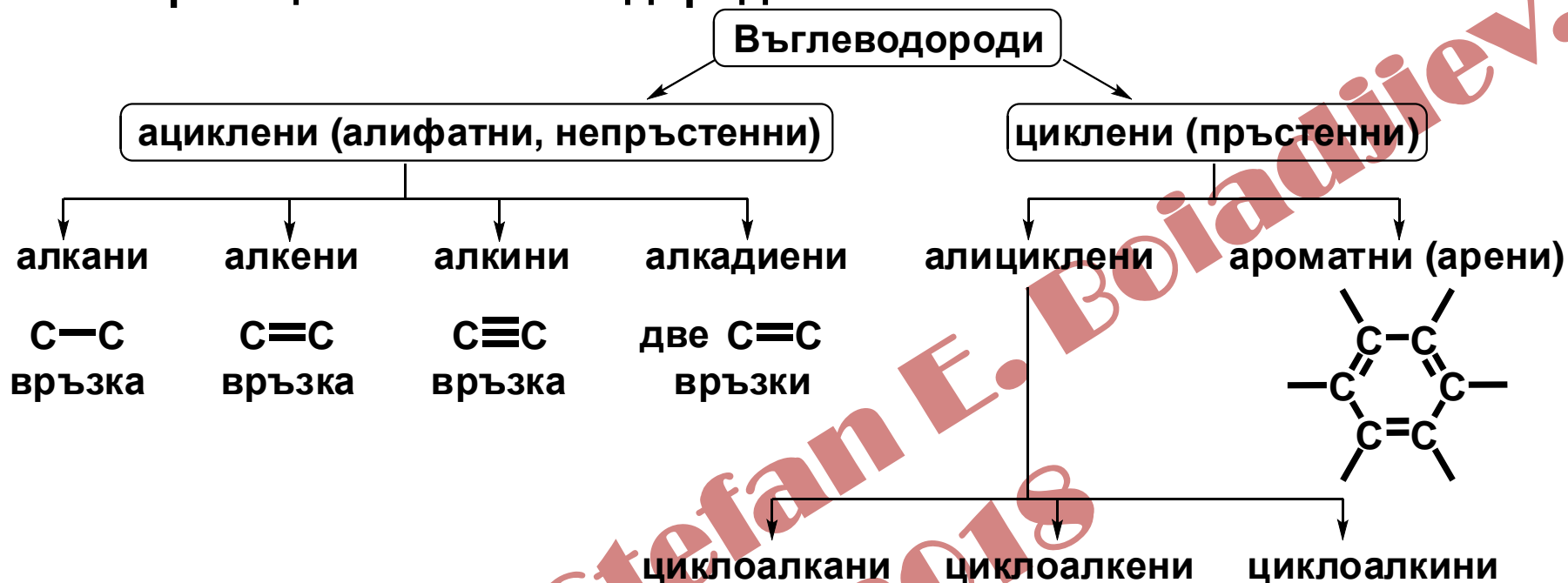
04. Алкани и циклоалкани. Наименования и хомоложен ред. Номенклатура по IUPAC. Структура и изомерия. Източници и получаване. Химични свойства: механизъм и селективност на халогениране, нитриране, сулфониране и окисление. Крекинг.

Общо за въглеводороди:

- съдържат само **C и H**;
- **въглеродната верига е скелетът** на органичната молекула, независимо от сложността ѝ;
- **най-дългата верига**, предвид и наличните функционални групи, **се избира за основа на наименованието** на съединението по правилата на IUPAC (те ще се въвеждат последователно заедно с класовете разглеждани съединения);

Систематичното име се състои от три части: една описва въглеводородния скелет; друга – какви функционални групи се намират в молекулата; трета – колко и къде са функционалните групи (заместителите по веригата).

Класификация на въглеводородите:

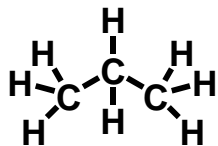
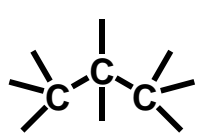


Алкани (алифатни ВВ) В един алкан всеки С атом е съединен с 4 други атома (С или Н) с прости връзки и няма възможност за формиране на повече връзки. Затова се нарича наситен въглероден атом и алканите са най-наситените въглеводороди (заедно с циклоалканите).

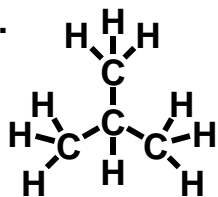
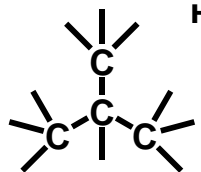
Друг синоним е **парафини** (*parum affinis* – малко сродство), поради ниската им химична активност.

Как се изписват структурни формули?

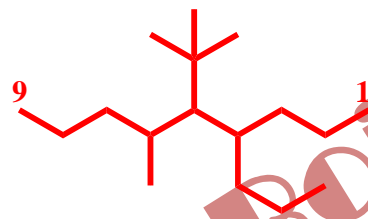
ациклен скелет



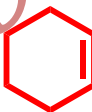
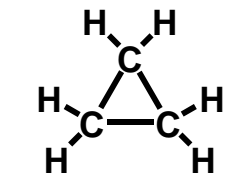
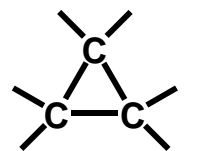
напр.



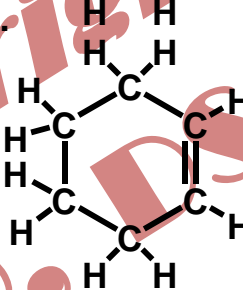
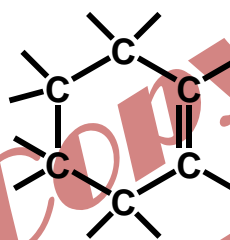
най-бързо и
прегледно



алициклен скелет

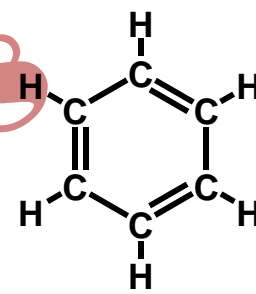
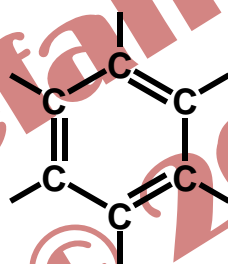


напр.

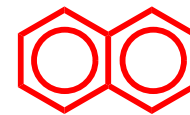
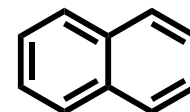
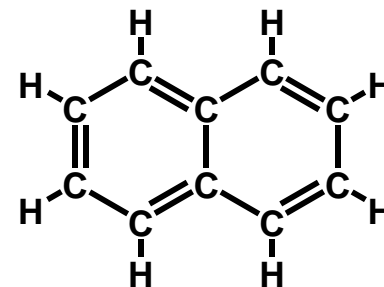
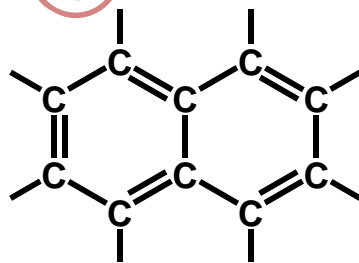


Карбоцикленни съединения

ароматен скелет



напр.



Всеки може да брой до 4! Използвайте професионалното изписване.

Наименования на въглеводороди с права верига:

CH_4	CH_4	метан	C_9H_{20}	нонан
H_3CCH_3	C_2H_6	етан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{12}	пентан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_6H_{14}	хексан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	ейкозан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_7H_{16}	хептан
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_8H_{18}	октан	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	алкан

Тези въглеводороди образуват **хомоложен ред**.

Хомолози са органични съединения със сходна структура, които се различават само по една **метиленова група ($-\text{CH}_2-$)** повече или по-малко във въглеводородната верига, без да се променя ФГ.



е хомолог



не е хомолог



Основни правила в номенклатурата на IUPAC, с ограничение до алкани:

1. В молекулата на алкана се избира **най-дългата верига**. Тя се нарича **главна верига**. Името на нейния съответстващ алкан дава основата (корен) на наименованието на цялата молекула. Групи, свързани с главната верига са **заместители**.
2. Главната въглеродна верига **се номерира**, започвайки **от края, който е най-близо до разклонение**. По този начин, когато има повече въглеродни остатъци като заместители, **се получава най-малката комбинация цифри**.
3. Едновалентните въглеродни остатъци от алкани се наричат общо **алкилови групи** (следват имената им).
4. Названията на едновалентните въглеродни остатъци към главната верига се пишат пред корена на името заедно с **предшестваща арабска цифра и тире, които показват мястото на заместителя в главната верига**.
5. Когато алкиловите заместители са няколко различни, те се изреждат **по азбучен ред**; когато има два, три или повече еднакви алкилови заместители се използва представка **ди-, три-, тетра-** пред името на алкиловата група (представките на се подреждат по азбучен ред).

6. По-сложни, с разклонена верига, заместители може да се номерират отделно с 1', 2' за да укажат местата на техните (по-къси) заместители. Наименованията им, заедно със съответните цифри се включват в названието на сложния заместител заградени в скоби.

Алкани с права верига се наричат **нормални**.

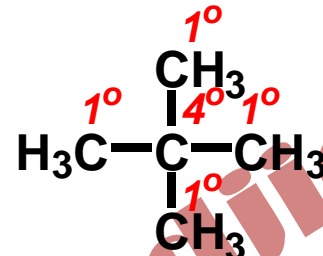
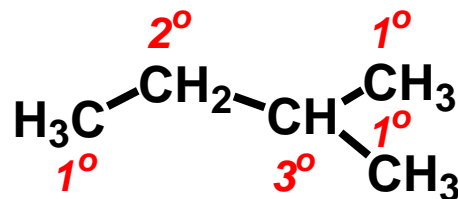
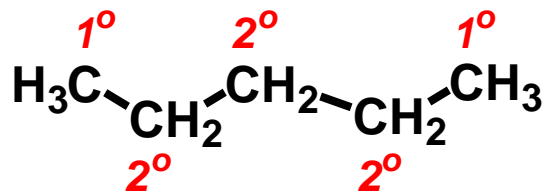
IUPAC запазва **представка изо-** и **i-** за алкани с разклонение в края на веригата с метилова група, т.е. с групировката **-CH(CH₃)₂**.



нормални алкани **n-** изоалкани **i-**

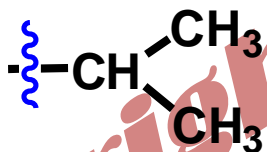
Наименования на едновалентни остатъци от въглеводороди;
групово окончание **-ил**.

—CH ₃	метил	Me
—C ₂ H ₅	етил	Et
—C ₃ H ₇	пропил (<i>n</i> -пропил)	Pr
—C ₄ H ₉	бутил (<i>n</i> -бутил)	Bu
—R	алкил	

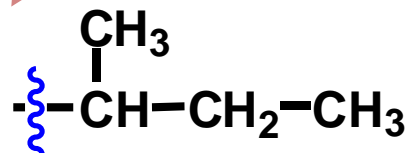


Различно заместените С атоми в алкани се означават според броя свързани въглерода към даден С атом с: първични, вторични, третични, четвъртични.

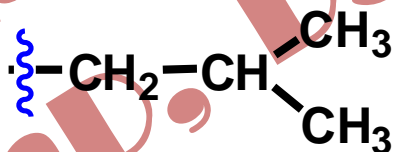
Алкилова група свързана към главната верига с първичен въглерод се нарича **нормален алкил**, напр. *n*-бутил или само бутил; с вторичен въглерод – **вторичен алкил**, напр. **sec**-бутил, **втор**-бутил; с третичен С – **третичен алкил**, напр. **t**-бутил, **трет**-бутил.



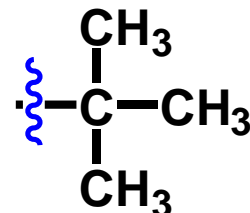
изопропил (*i*-пропил) **i**-Pr



втор-бутил (вторичен-) **sec**-Bu

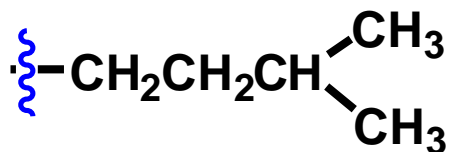


изобутил **i**-Bu

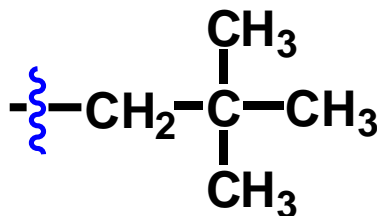


трет-бутил (третичен-) **t**-Bu

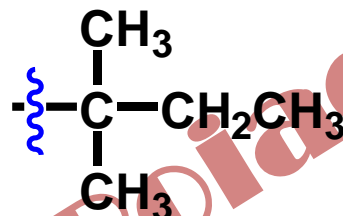
Одобрени от IUPAC наименования на алкилови заместители с 5 въглеродни атома:



изопентил *i*-амил
изоамил



неопентил

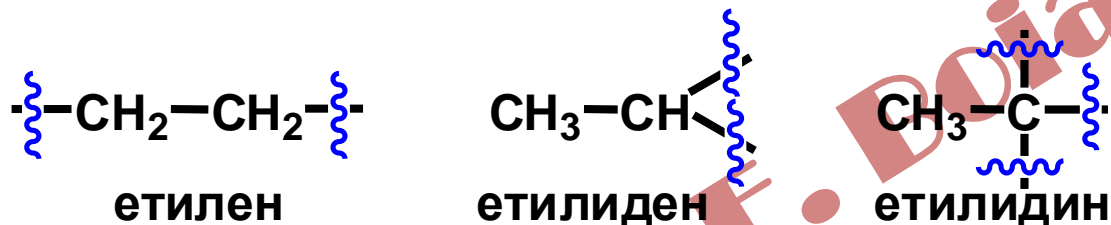


tert-пентил *t*-амил
tert-амил

Copyright
PhD, DSC

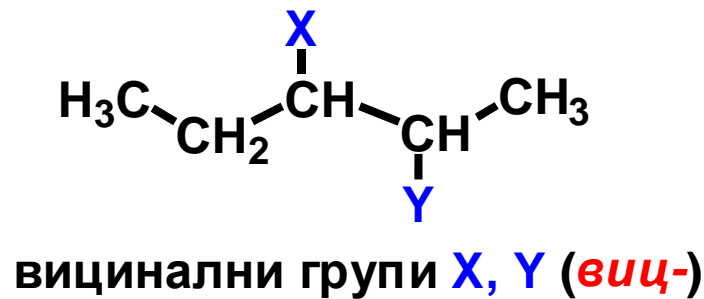
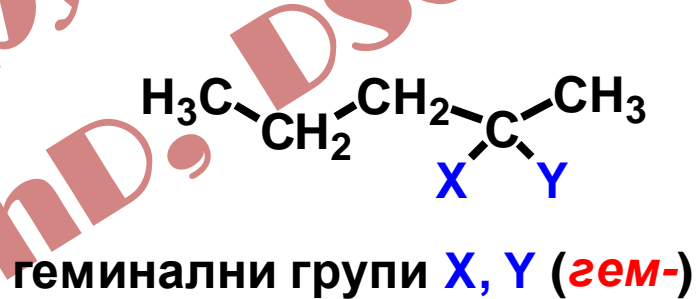
Stefan L. Bojadiev,
© 2018

Двувалентните групи от алкани се означават с наставката **-илен** когато връзките се реализират **от различни С атоми** или с **-илиден** когато **връзките са при един С атом**; тривалентните групи се означават с наставка **-илидин** (наставките вместо -ан).

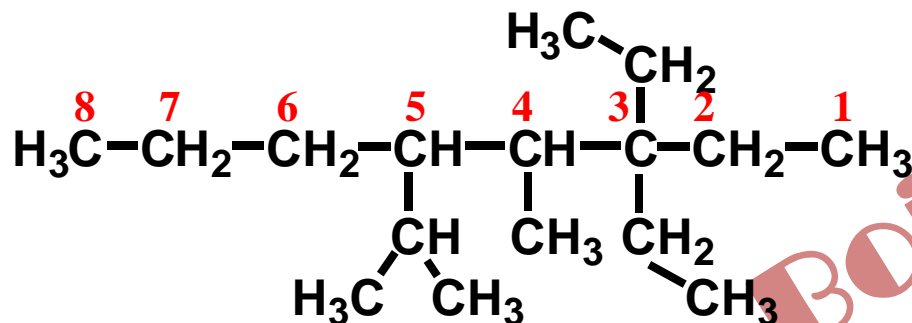


Два заместителя, включително алкилови групи, които са **свързани с един въглероден атом** се наричат **геминални**; геминално (**гем-**) разположение, напр. гем-диметиллов ефект.

Когато заместителите са **при съседни въглеродни атоми** – те се означават като **вицинални**; вицинално (**виц-**) разположение.



Пример за съставяне на наименование на въглеродород:

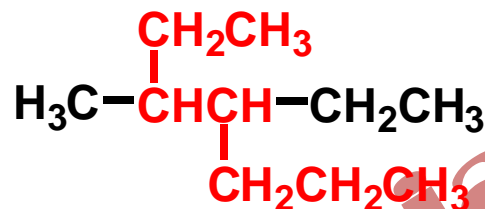
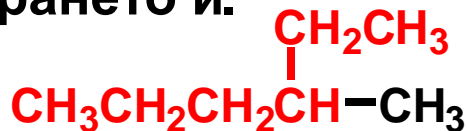


3,3-диетил-5-изопропил-4-метилоктан

Рядко се случва да няма друга функционална група. Затова следват основите на номенклатурата, отчитайки присъствие на функционална група. Когато тя е една, наименованието има характерно окончание – **наставка типична за функционалната група.**

Чрез комбинации на алкилова група с която и да е функционална група е възможно да се генерират и наименоват безбройните органични съединения.

Примери за приложение на Правило 1. (избор на главна верига) и 2. номерирането ѝ.



корен - заместен **хексан** корен - заместен **хептан**

какви са заместителите

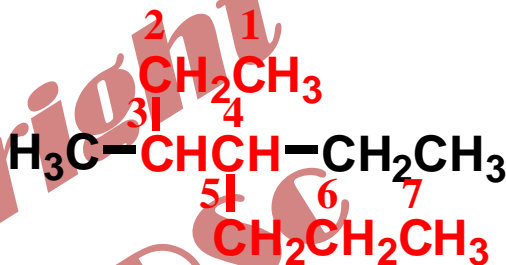
каква е главната ФГ

локант-**представка**-корен-**наставка**

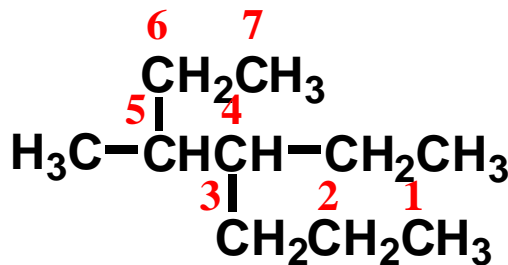
МЯСТО

колко са С атоми

Номерирането започва от най-близкия до разклонение край.

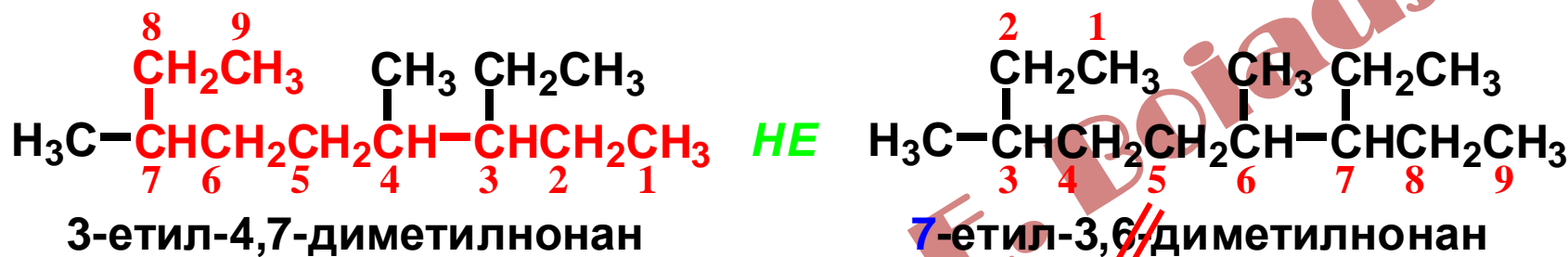


НЕ



В първото номериране заместителите са 3,4-; във второто – неправилното са 4,5-.

Ако има разклонения, еднакво отдалечени от двата края, номерирането започва откъм “втория” заместител – така че да се получи най-малката комбинация цифри.



Приложения на Правила 4. и 5.: Името се изписва като една дума. Не се пропускат разделителните тирета; не се подреждат по азбучен ред представките ди-, три, тетра- и т.н.

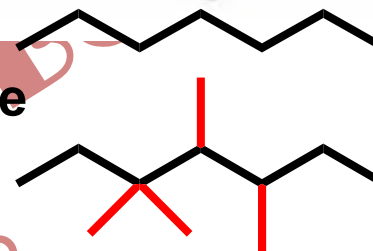
Правило 6.: По-сложен заместител се наименува като съответното му съединение, с подходящо окончание. Номерацията на разклонения заместител започва от мястото на скачването му към главната верига. Този заместител се разглежда като едно цяло и се подрежда по азбучен ред на първата му буква на пълното му име. То се загражда в скоби в името на цялата молекула, напр.:

Съставете наименование по IUPAC на показания въглеводород и превърнете модела в скелетна структура.

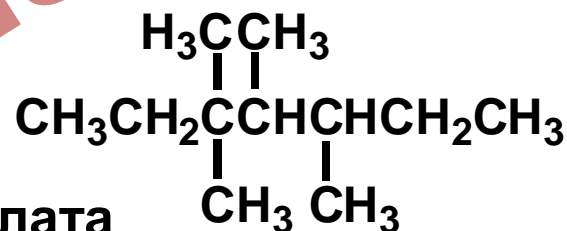


1. Проследете “зиг-зага” и го напишете

2. Намерете мястото и вида на заместителите



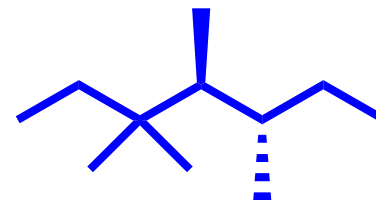
3. Превърнете графиката в структура с внимателно броене на C-C връзките, за да се прецени броя H при всеки C



4. Образувайте името му спазвайки правилата

3,3,4,5-тетраметилхептан

(Точното професионално представяне на структурната формула включва означаване на конфигурацията, която е видна от модела.)



Що е функционална група?

- Структурна характерна особеност в молекулата позволяваща класификация на съединенията в големи групи.
- **Функционалната група е съвкупност от атоми с характерна реактивност.**
- Една функционална група е съставена от атом или няколко атома, които придават **типично химично поведение**.
Функционална група е част от по-голяма молекула; самата функционална група може да се счита заместител.

Най-общо казано, една функционална група реагира по почти еднакъв начин във всяка молекула където се намира, например $C=C$ може да присъедини Br_2 .

Химията на всяка органична молекула, независимо от нейната големина и сложност, се определя от съдържащите се в нея функционални групи.

Как се избира окончанието за намираща се (и повече от една) ФГ в името на съединението?

Функционалните групи се подразделят на главни и подчинени. Главните групи може да се цитират в името като представка или окончание, но подчинените се цитират само като представка.

Главните ФГ се подреждат в порядък според тяхното старшинство (следващите таблици). **Само една ФГ – с най-голямо старшинство има приоритет да даде характерното за класа окончание (тази ФГ е главна функционална група в съединението, останалите се изброяват в името като представки, които ще разгледаме с класовете съединения).**

Функционалните групи с по-ниско старшинство са заместители във веригата съдържаща главната група.

Старшинство на функционални групи по низходящ ред:

Наставка

Представка

1. Радикал

2. Анион

3. Катион (NR_4)⁺

4. Карбоксилна к-на **-ова киселина** **карбокси-** —COOH

5. Сулфонова к-на $\text{—SO}_2\text{OH}$

6. Анхидрид **-ов анхидрид** —C(=O)—O—C(=O)—

7. Естер **-оат** **алкоксикарбонил-** —COOR

8. Киселинен халид **-оил халид** **халокарбонил-** —COCl

9. Амид **-амид** **карбамоил-** —CONH_2

10. Нитрил **-нитрил** **циано-** $\text{—C}\equiv\text{N}$

11. Алдехид **-карбалдехид** **формил-** H—C(=O)—

12. Кетон **-он** **оксо-** —C(=O)—

13. Алкохол **-ол** **хидрокси-** —OH

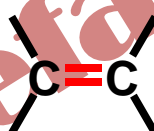
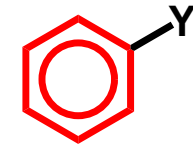

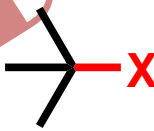
13. Алкохол	-ол	хидрокси-	—OH
14. Фенол	-ол	хидрокси-	—OH
15. Тиол	-тиол	меркапто-	—SH
16. Амин	-амин	амино-	—NH ₂
17. Имин	-имин	имино-	=NH
18. Алкен	-ен	алкенил-	C=C
19. Алкин	-ин	алкинил-	C≡C
20. Алкан	-ан	алкил-	C—C

Подчинени функционални групи

Азид	—	азидо-
Халид	—	хало-
Нитро	—	нитро-

Подчинените ФГ нямат ред на старшинство.

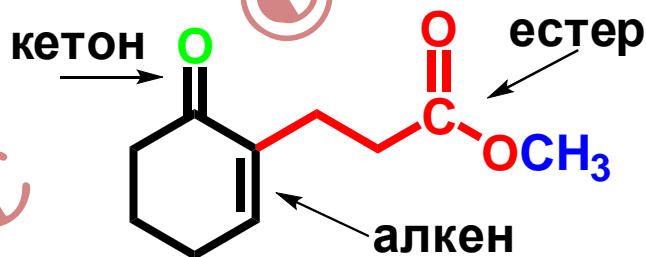
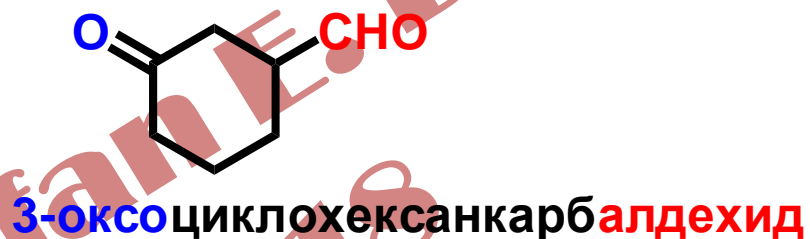
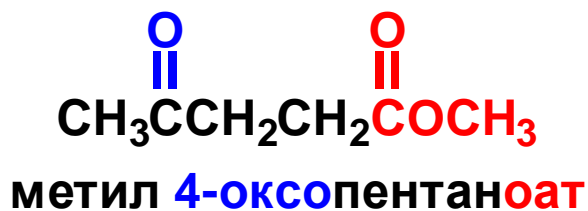
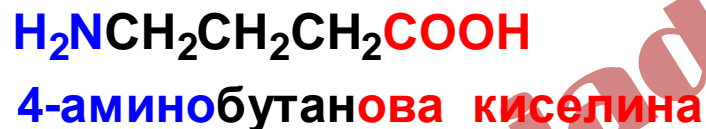
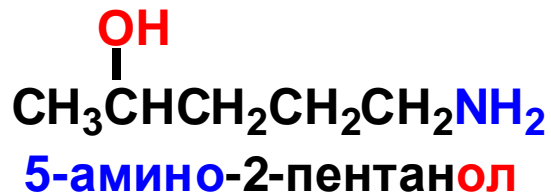
Характерна групировка атоми, която придава свойствата на клас органични съединения, се нарича функционална група. Тя реагира в химични реакции като се променя – тя “функционира” в реакцията. Подреждането им е по нарастване на приоритета.

Клас съединения	Обща формула	Характерна група	Пример	Окончание, име
Алкан	C_nH_{2n+2}	CH_3 и CH_2	CH_3CH_3	-ан, етан
Алкен	C_nH_{2n}		$H_2C=CH_2$	-ен, етен етилен
Алкин	C_nH_{2n-2}	$-C\equiv C-$	$HC\equiv CH$	-ин, етин ацетилен
Арен (ароматно)	C_6H_5-Y			няма бензен $Y=H$
Алкилхалид		$R-X$ $X=F, Cl, Br, I$	CH_3CH_2Cl	няма етилхлорид (хлороетан)

Клас съединения	Обща формула	Характерна група	Пример	Окончание, име
Етер		R-O-R'	CH ₃ OCH ₃	-етер диметилов етер
Тиоетер (сулфид)		R-S-R'	CH ₃ SCH ₃	-сулфид диметилсулфид
Амин 1°, 2°, 3°		R-NH ₂ R ₂ -NH, R ₃ -N (различни R)	CH ₃ NH ₂ (CH ₃) ₂ NH (CH ₃) ₃ N	-амин метиламин диметиламин триметиламин
Алкохол (фенол)		R-OH	CH ₃ CH ₂ OH	-ол, етанол
Тиол		R-SH	CH ₃ CH ₂ SH	-тиол етантиол (етилмеркаптан)
Кетон		R-CO-R'	CH ₃ COCH ₃	-он ацетон (пропанон)
Алдехид		R-CHO	CH ₃ CHO	-ал ацеталдехид (етанал)

Клас съединения	Обща формула	Характерна група	Пример	Окончание, име
Нитрил	$\text{—C}\equiv\text{N}$	R-CN	CH_3CN	-нитрил циано- ацетонитрил
Амид	$\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NRR}' \end{matrix}$	R-CONR_2	CH_3CONH_2	-амид ацетамид
Ацилхалид	$\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Hal} \end{matrix}$	R-COHal	CH_3COCl	-оил халид ацетилхлорид (бутаноил...)
Естер	$\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{matrix}$	R-COOR	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	-оат метилацетат (метил етаноат)
Анхидрид	$\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{—C} & \text{—O—} & \text{C—} \\ & & \end{matrix}$	R-COOCO-R	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	анхидрид на... ацетанхидрид
Карбоксилна киселина (тио-)	$\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	R-COOH	CH_3COOH	-ова киселина оцетна к-на (етанова к-на)
Амониева сол	—NR_4^+	$\text{R-NR}'_4^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$	R-амониев халид триметиламониев хлорид

Само няколко илюстративни примера:



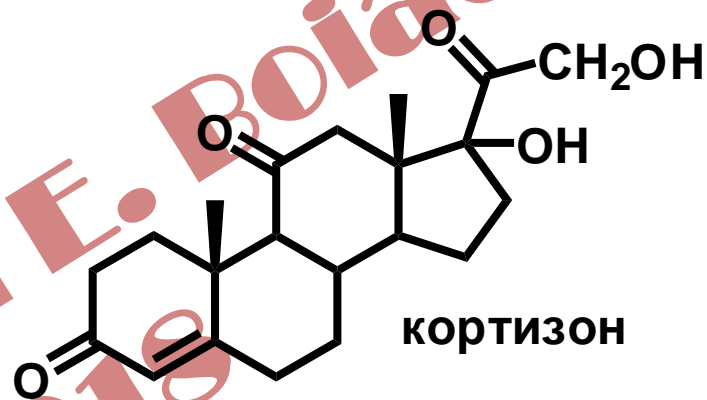
метил 3-(2-оксо-6-циклохексенил)пропаноат

Циклоалкани

В природата се срещат по-сложни съединения, в които има един или няколко въглеродородни пръстена, напр. кортизон, простагландини, мускус.



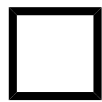
Мускусен елен



Наименованията се образуват с представка **цикло-** пред името на съответния алкан.



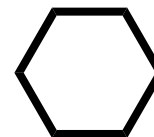
циклопропан



циклобутан



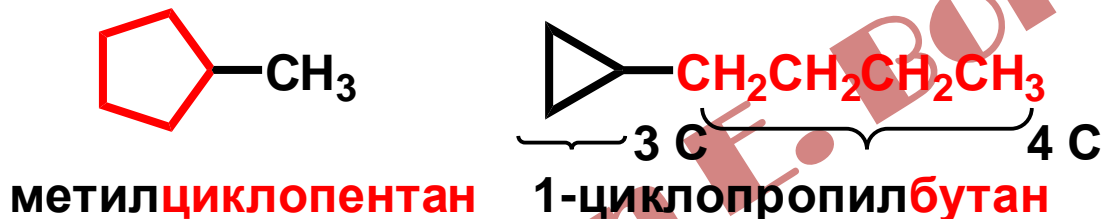
циклопентан



циклохексан

Няколко номенклатурни правила:

- Когато циклоалканът съдържа повече С атоми отколкото заместителя, за основа на името се използва циклоалканът;
- **Циклоалкил** е заместител когато основната верига има повече С атоми отколкото пръстена;

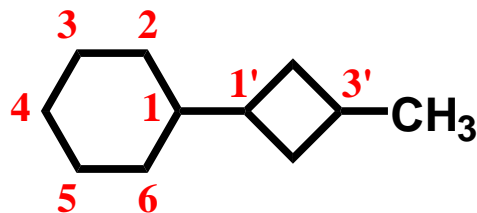


- Номерацията на пръстена се избира така че да се получи най-малка комбинация цифри (локанти); ако има двусмислие за втория заместител се сравняват цифрите за трета и т.н. група;

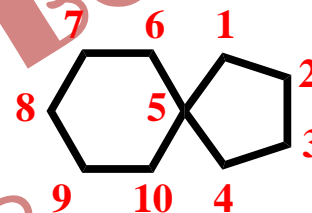


Някои по особени примери за съединения с повече от един циклоалканов пръстен:

- Дициклени (и с повече от два пръстена), чиито пръстени са свързани с проста връзка. Номерацията е поотделно и по-малкият се счита заместител.



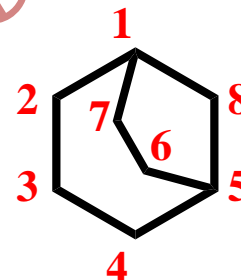
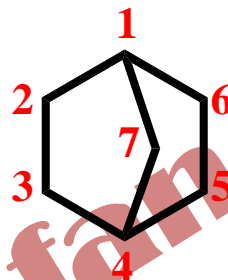
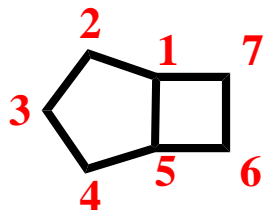
3'-метилциклобутилциклохексан



спиро-[4.5]-декан

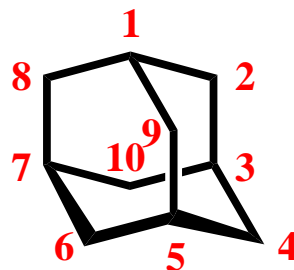
- Спировъглеводороди (спирани) – техните пръстени имат общ C. Имената им се образуват с представката **спиро-** пред името на ацикления ВВ със същия общ брой C атоми. В средни скоби по нарастваща стойност се означава броят C атоми в пръстените. Номерацията е обща и започва от по-малкия пръстен.

- Бициклени въглеводороди с кондензирани пръстени и мостова въглеродна верига. Наименованието съдържа представката **бицикло-**, след която в средни скоби по низходящ ред се указва броят C атоми в трите мостови вериги. Следва коренът, който отговаря на името на ацикления ВВ със същия брой C атоми.



бицикло-[3.2.0]-хептан бицикло-[2.2.1]-хептан бицикло-[3.2.1]-октан

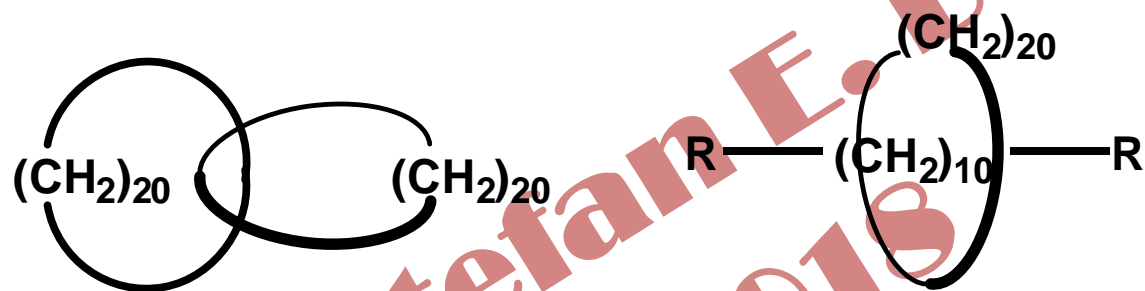
- Алициклени въглеводороди с три и повече пръстени, напр. адамантан с 4 пръстена. Името включва и местата на разклоненията.



адамантан

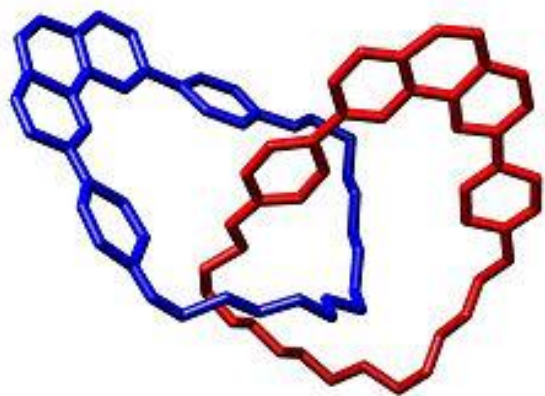
трицикло-[3.3.1.1^{3,7}]-декан

- Механично свързани молекули: катенани, ротаксани и молекулни възли.
- Катенани – с два или повече заключени един в друг пръстена без химична връзка между тях.
 - Ротаксани – пръстен, през който е промушена верига с големи групи R на двата края, така че тя не може да напусне.

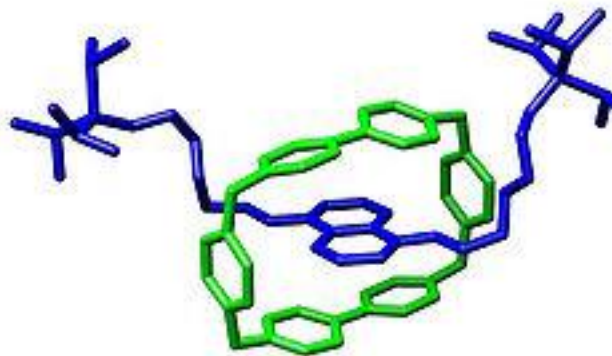


[2]-(циклоейкозан)-
циклоейкозан-катенан

[2]-(1,10-диалкилдекан)-
циклоейкозан-ротаксан



Структури от РСА на:
катенан

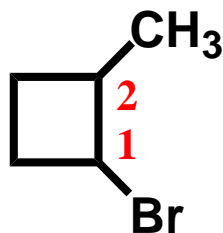


ротаксан

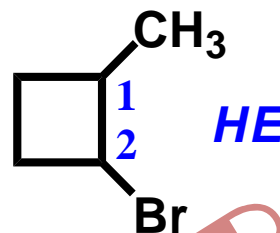


възел

- Халогените се третират както алкилови групи (подреждане по азбучен ред – може да има разлика с името на английски)



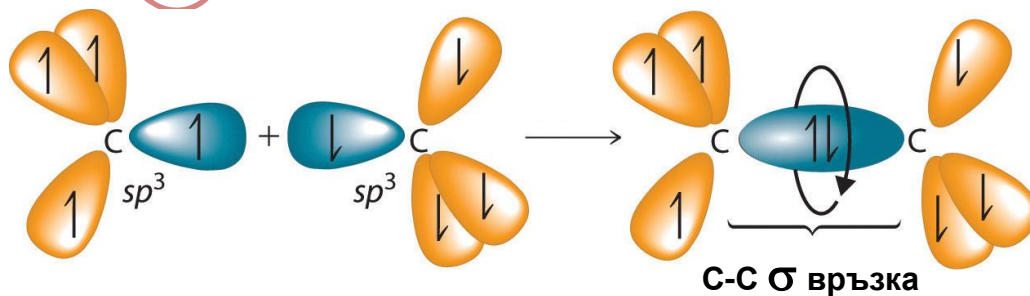
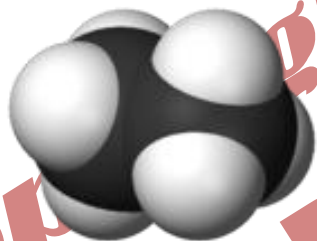
1-бромо-2-метил-циклобутан



2-бромо-1-метил-циклобутан

Структура и изомерия

Припомнете: тип химични връзки в метан и етан според метод на ВВ;

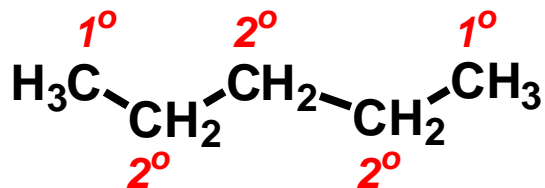


Конформация и конформационна изомерия

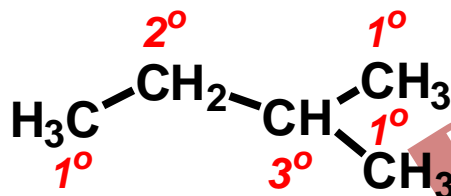
– Тема 05.

В алканите е възможна (типична) **верижна изомерия**.

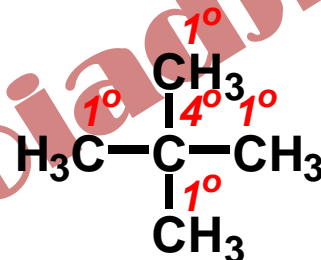
Верижна изомерия



n-пентан



изопентан



неопентан



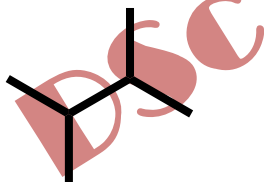
n-хексан



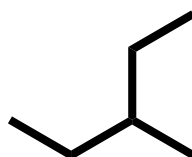
2-метилпентан



3-метилпентан



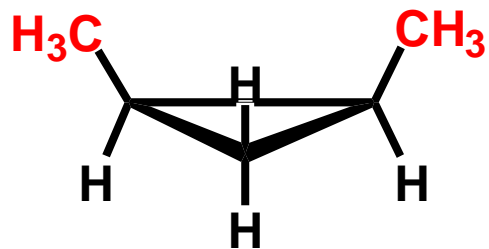
2,3-диметилбутан



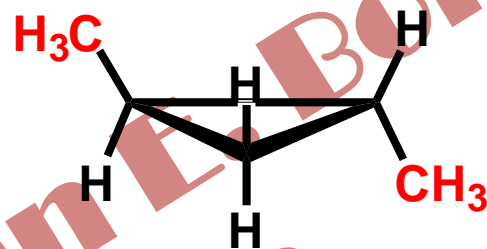
2-етилбутан

Пръстенът в циклоалкани, особено 3-7 членни, има условно две страни ако се погледне срещу връх – “горе” и “долу”. Затова в **циклоалканите е възможна цис-транс изомерия.**

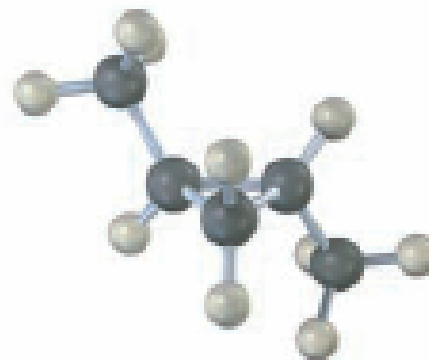
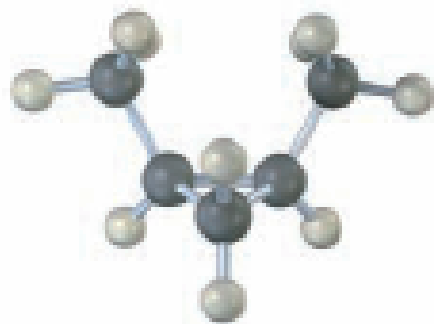
(Много по-подробно във Въпрос 5.)



цис-1,2-диметил-
циклопропан



транс-1,2-диметил-
циклопропан



Copyright
PhD, V

Stefan M. Boiadjiev

Източници Суров нефт

1901



2005



Съдържание	% от-до	% средно
Алкани	15-60	30
Циклоалкани	30-60	45
Арени	3-30	15
Асфалти	остатъка	6

След фракционна дестилация се получават различни годни за употреба продукти.

Фракция	Съдържа	т.к. °C
Газова фракция	C_1 до C_5	< 40
Петролев етер	C_5 и C_6	40-60
Бензин	C_6 до C_{10}	60-180
Керосин	C_{10} до C_{15}	180-270
Нафта	> C_{13}	270-360

Природен газ

Съдържа **метан (75-99 %)**, етан (1-15 %), пропан, бутан, етен, H_2S (0-35 %), CO_2 , N_2 .

Ценен източник на енергия и суровина за химическата промишленост.



Сондиране
за земен газ



Природен газ из
земните недра в
Тайван



Завод за преработка
на природен газ,
Канада.



Съхранение на
сгъстен или
втечен газ



Станция по газопровод за битови
нужди за прибавяне на зловонни
съединения (меркаптани).

Получаване на алкани

Низшите (C₁-C₁₀) алкани и циклоалкани – промишлено от природни източници в милиони тонове годишно.

Лабораторен синтез – вероятно рядко.

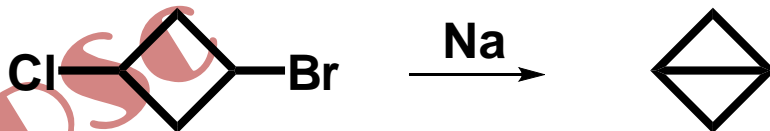
Синтез на Вюрц (1855) – взаимодействие на халоалкани с натрий (Ag, Zn, In) води до симетричен алкан с удвоен брой въглеродни атоми (не толерира много ФГ).



Два различни алкилхалогенида дават смес от несиметричен и два симетрични алкана (R-R, R'-R').



Вътрешномолекулно и любопитно приложение на реакцията:

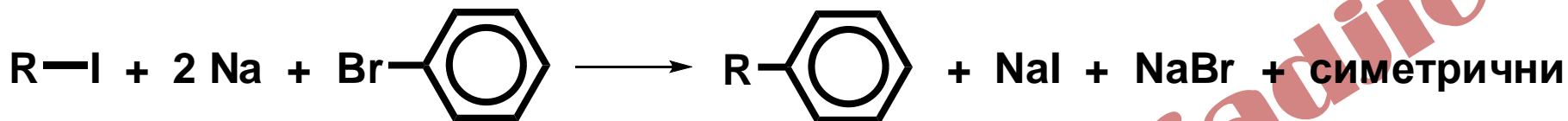


бицикло[1.1.0]бутан

Продуктът е много напрегнато съединение, но се изолира.

(*Org. Synth.* 51, 55-59, 1971)

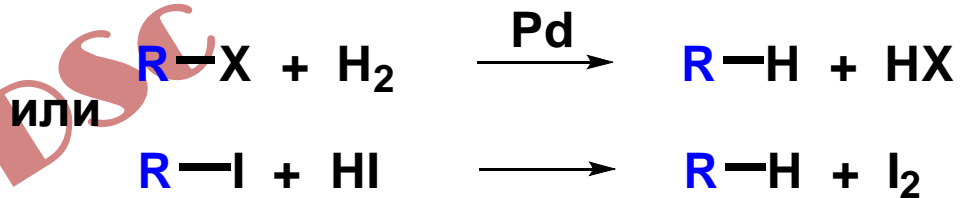
Когато се използва халогено производно на арен, реакцията се нарича **Вюрц – Фитиг**.



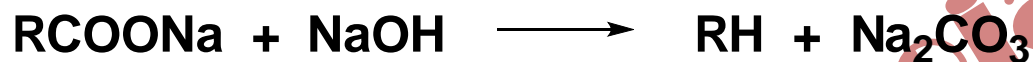
Чрез хидролиза на Гринярови реактиви (обикновено изходните за тях алкилхалогениди са по-скъпи и недостъпни).



Чрез редукция на алкилхалогениди (каталитична с H_2 или с йодоводород); същото ограничение както по-горе.



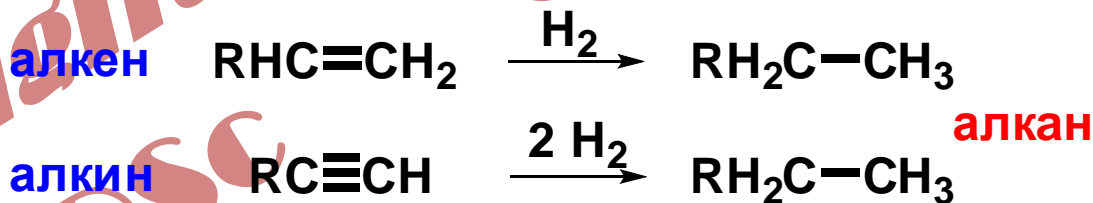
Чрез стапяне на алкална сол на карбоксилна киселина с NaOH – **метод на Дюма** (същият е установил относителни атомни маси и разработил метод за количествено определяне на азот в органични съединения).



Чрез електролиза на разтвор на алкален карбоксилат – **метод на Колбе**.



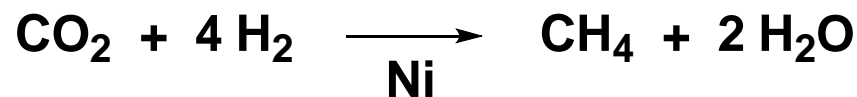
Чрез разнообразни редукционни методи, напр. редукция на алкен или алкин.



кат. Ni, Pd, Pt

Чрез редукция на алкохоли, алдехиди, кетони (Клеменсен), карбоксилни киселини и техни производни.

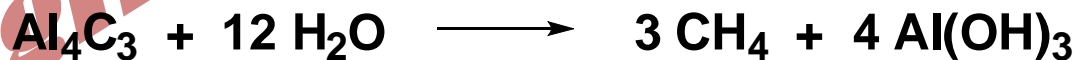
Метан се синтезира индустриално чрез **хидрогениране на CO или CO₂**.



Синтез на Фишер – Тропш за промишлен синтез на по-висши въглеводороди.



Удобен лабораторен метод за синтез на малки количества метан е **взаимодействие на алуминиев карбид с вода**.



Химични свойства на алкани

Обикновено алканите се считат за много малко реактивно-способни съединения (парафини).

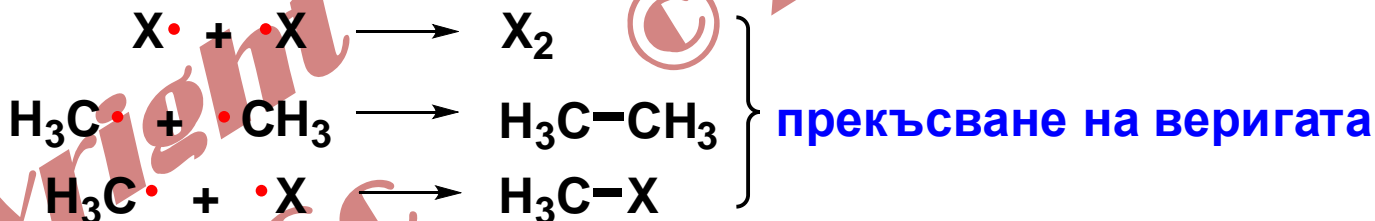
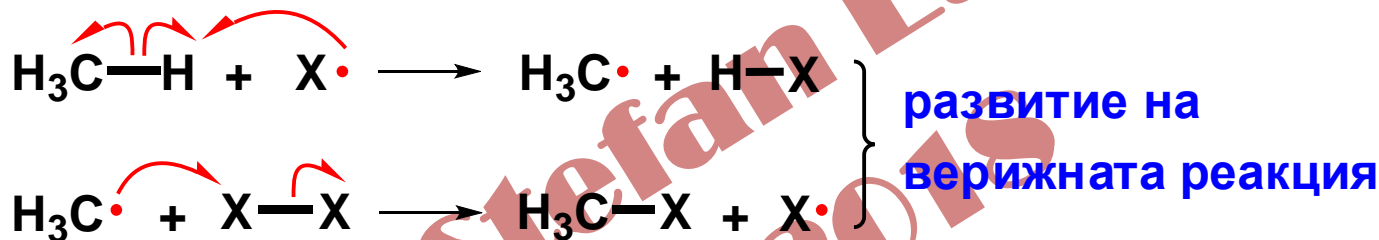
Може да се разкъса C–C или C–H връзка. От енергиите на връзките следва да се очаква, че по-лесно ще се разкъсват, хомолитично, C–C връзките. Всъщност по-високоенергетичните C–H връзки се разкъсват с предпочитание, с обяснението, че C–C е по-трудно достъпна за реагента (“екранирана” е от H атоми). Роля има и стабилността на възможните междинни и крайни продукти.

Характерни за алкани са реакциите с участие на C–H връзки. Те са заместителни реакции породени от **хомолитично разкъсване на C–H**. Тези реакции се означават с **S_R – радикалови заместителни реакции** (в газова фаза).

Много по-рядко и с активни йонни реагенти може да се осъществи и хетеролитична заместителна реакция, главно електрофилно заместване на H атом, **S_E – реакция** (в течна полярна фаза).

Халогениране на алкани

Заместване на водородни атоми с халогенни атоми (F, Cl, Br).
То протича по **верижен радикалов механизъм** (верижна S_R – реакция). Механизмът включва три стадия: 1. инициране;
2. развитие на верижната реакция; 3. прекъсване на веригата.



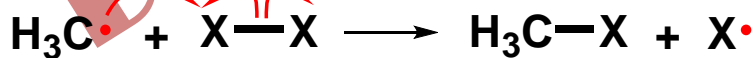
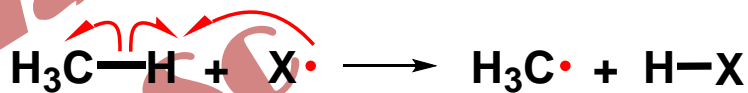
Иницирането е хомолитично разпадане на молекула халоген, X_2 , под действие на светлина.

Най-бавният, скоростопределящ, е стадият на хомолитично разкъсване на C–H връзка с образуване на алкилов радикал, $\cdot CH_3$.

Енергетичният ход на реакцията е:



Максимумите съответстват на преходните състояния на реакциите,



(Структурата на [...] се постулира и не е достъпна от експеримент!)

а локалният минимум е междинно състояние (междинно съединение, което се доказва експериментално, $\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2$).

Хлорирането на метан до метилхлорид е **екзотермична реакция**. Някои стадии, може да са ендотермични, напр. откъсване на H от вторичен C в $R_2CH_2 + \cdot Br$.

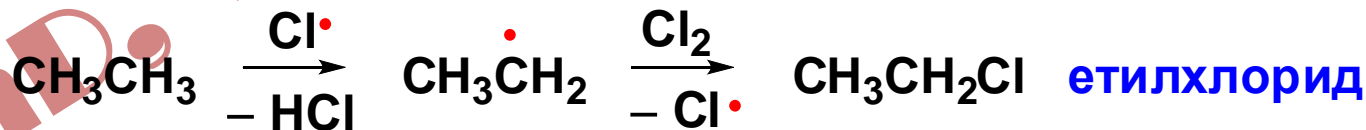
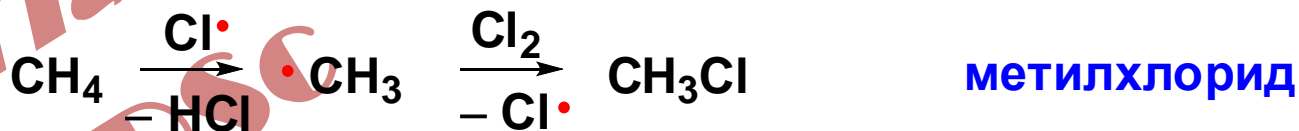
Халогенирането не спира до монохалогенни производни.

Фактори, които влияят върху резултата:

- вид на алкана и халогена;
- стабилност на междинния радикал $\cdot R$ (**селективност**);
- ориентация между $\cdot X$ и $R-H$ в момента на подхода им един към друг.

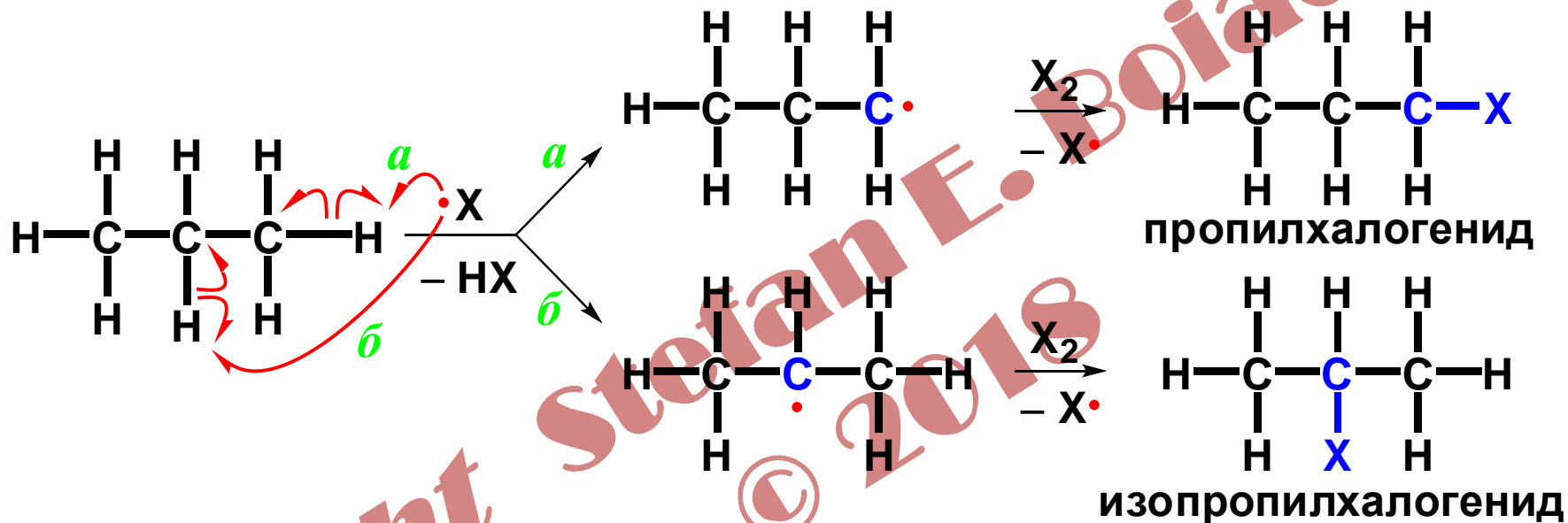
Влияние от вида на алкана

Първоначалните продукти от хлориране на метан и етан са:



В тези реакции няма друг избор освен първоначално хлориране на първичен С, през първичен радикал.

Халогениране на пропан – има две възможни конкуриращи се реакции за генериране на алкилов радикал (във втория стадий).

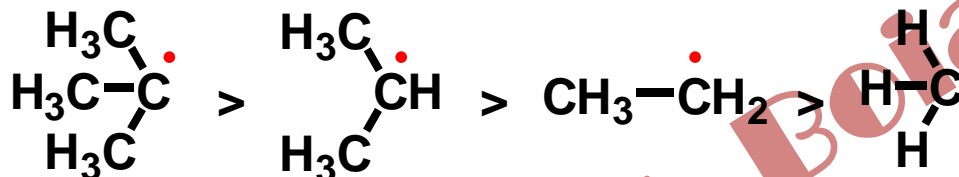


Статистически, вероятността за отцепване на първичен Н спрямо тази за вторичен Х е 6:2, но двата продукта се получават в почти еднакво количество. Следователно, реактивността зависи от вида Н атоми. Активиращата енергия за хлориране в този стадий е:

Н-атом:	третичен	<	вторичен	<	първичен	<	CH ₄
ΔH^\ddagger kJ/mol	1.2		2.0		4.2		16.7

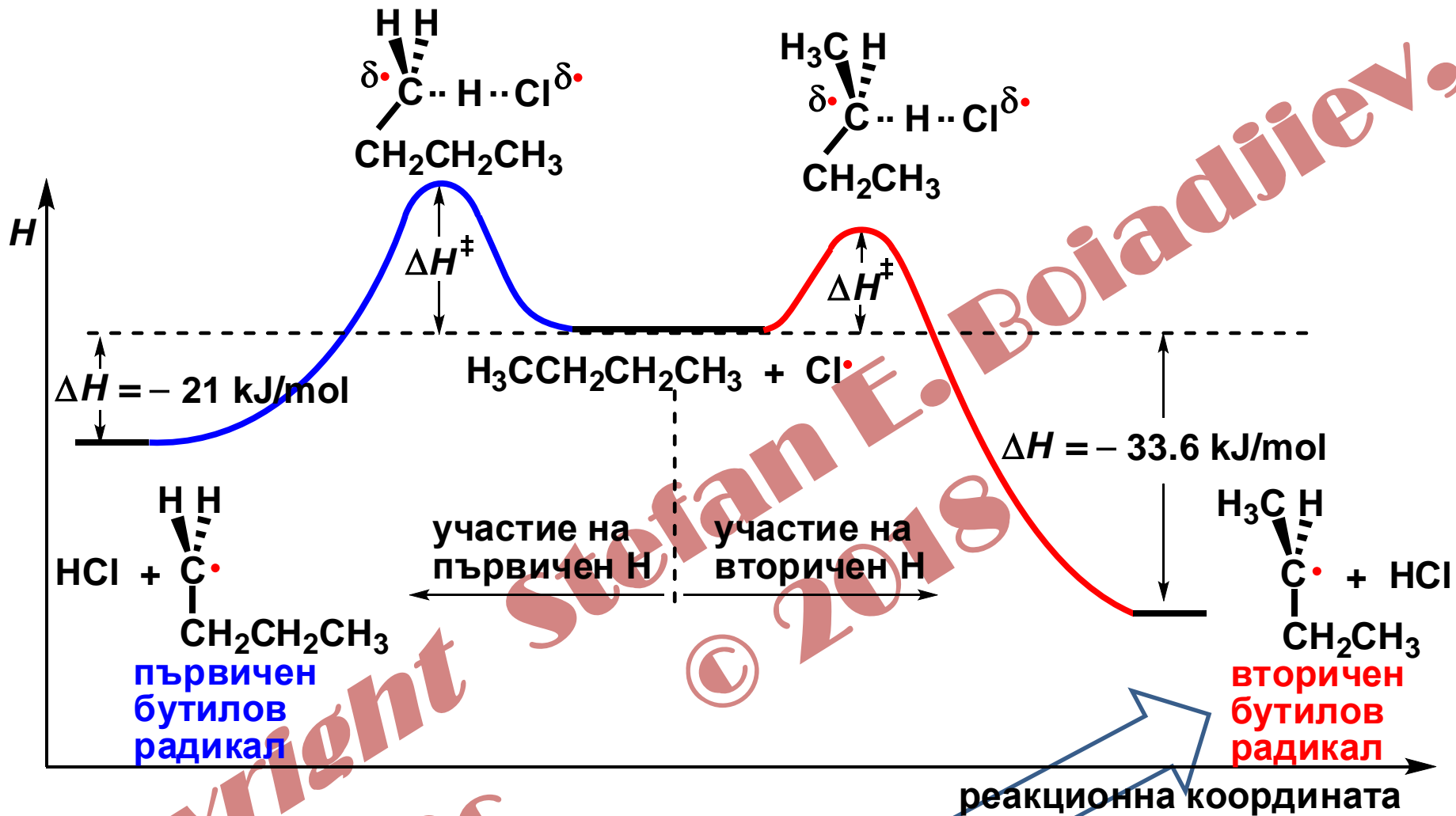
От данните следва, че третичен радикал $\cdot R$ се формира най-лесно (кинетичен контрол на реакцията).

Освен това стабилността на $\cdot R$ е в същия порядък:



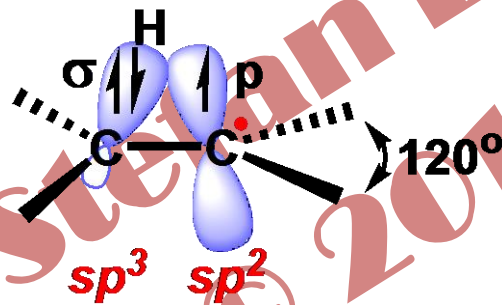
($R \cdot$) третичен вторичен първичен метилов

Сравнението на енергетичните изменения за хлориране на *n*-бутан (в следващата графика) потвърждава, че **преходното състояние до вторичен радикал се достига с по-малка активираща енергия отколкото до първичен бутилов радикал** и че **образуваният вторичен радикал е по-стабилен от първичния бутилов радикал**.



По-стабилен и с по-малка активизираща енергия (формира се по-бързо).

Възможно обяснение за относителната стабилност на *първичен*, *вторичен* и *третичен* алкилов радикал е свръхспрежение между *p*-орбиталата с единичен e^- и σ -C-H орбитали при съседни C атоми (както е показано). Колкото повече на брой са тези орбитали, толкова по-делокализиран е радикаловият e^- и по-стабилен е радикалът, т.е. в *третичен* $\cdot R$ са най-много σ - ψ за σ -*p* свръхспрежение.



Copyright
PhD, DSC

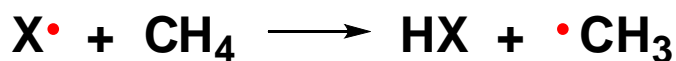
Stefan E. Donchev
2018

Влияние от халогена

Реакционната способност на X_2 намалява в реда:



Това е видно от стойностите на активиращата енергия за най-бавния стадий:



$$\Delta H^\ddagger = -138 \quad -5 \quad 63 \quad 130 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = -649 \quad -113 \quad -42 \quad 50 \text{ kJ/mol}$$

Флуорът реагира експлозивно, йодът не реагира. Флуорирането се контролира чрез разреждане на F_2 с N_2 ; йодирането е успешно в присъствие на окислител, HgO , HIO_3 , който разгражда HI и равновесието се изтегля към продукта.

Селективност: Склонност към **предпочетено взаимодействие** на реагент с реакционен център (по място – региоселективност; по подход и структура на продукта – стереоселективност; по вид реагент или група в субстрата – хемоселективност).

Сравнение на хлор с бром в реакцията на халогениране на алкан с първични, вторични и третични Н атоми.

Бромът е по-малко реактивоспособен и по-селективен. Той замества много по-лесно третичен Н, отколкото вторичен и първичен Н.

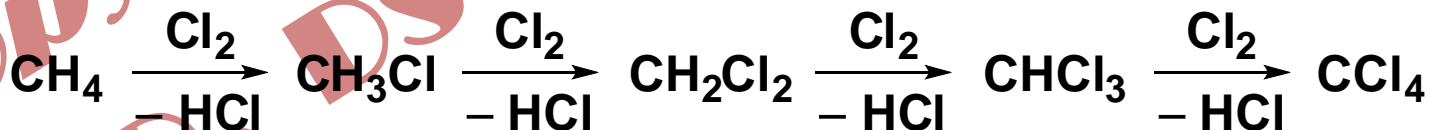
Хлорът е много по-активен реагент от брома и различията в заместване на третичен, вторичен и първичен Н не са толкова големи. (По принцип – **колкото по-реакционноспособен е един реагент, толкова по-малко селективен е той.**)

Илюстративно: относителната реакционна способност на $\cdot\text{Br}$ спрямо първичен : вторичен : третичен Н атом е

1 : 100 : 200,

докато тази на $\cdot\text{Cl}$ е 1 : 4 : 5

Радикаловото халогениране не е твърде селективна реакция.

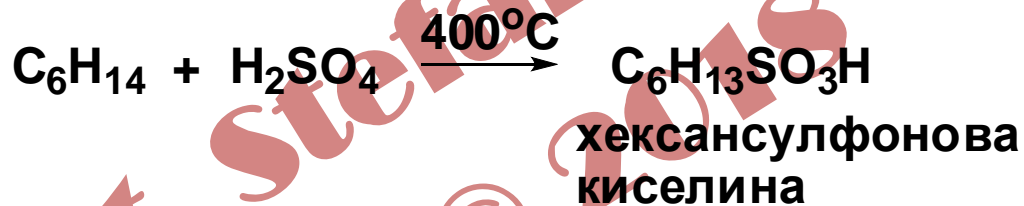
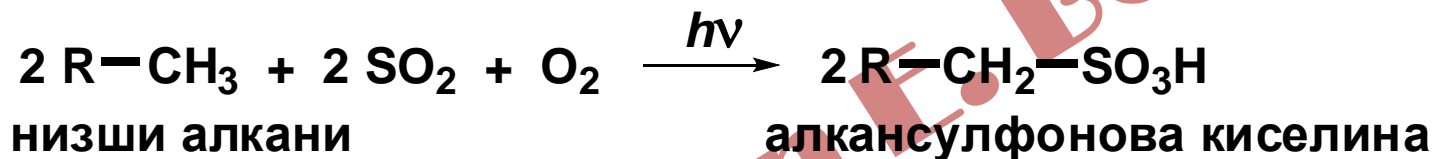


метилхлорид метиленхлорид хлороформ тетрахло-
трихлорометан метан

Сулфониране на алкани

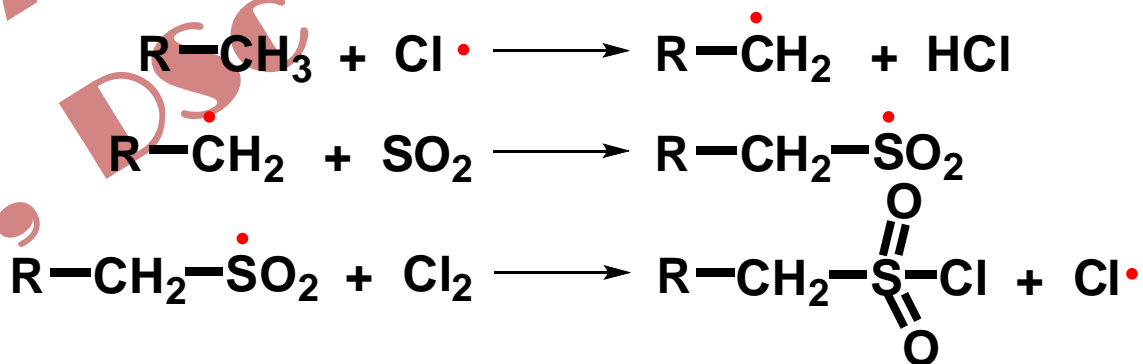
Заместване на H атом със **сулфонова група**, $-\text{SO}_3\text{H}$, 

Низши алкансулфонови киселини може да се синтезират (промишлено) от алкан, SO_2 и O_2 при облъчване с UV светлина по S_R -реакция.



Сулfoxлориране на алкани

По радикалов механизъм с SO_2 и Cl_2 .

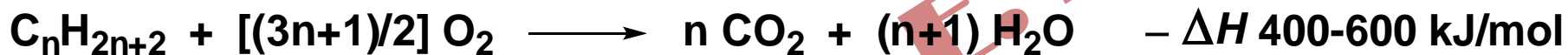


Окисление на алкани

По принцип, и в живата природа, протича като:

- Дехидрогениране (отстраняване на H атоми от субстрата);
- Оксидриране (внедряване на O атом в субстрата)

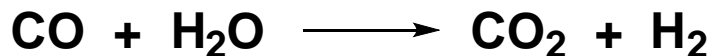
Пълно окисление (горене, за получаване на енергия)



Непълно горене



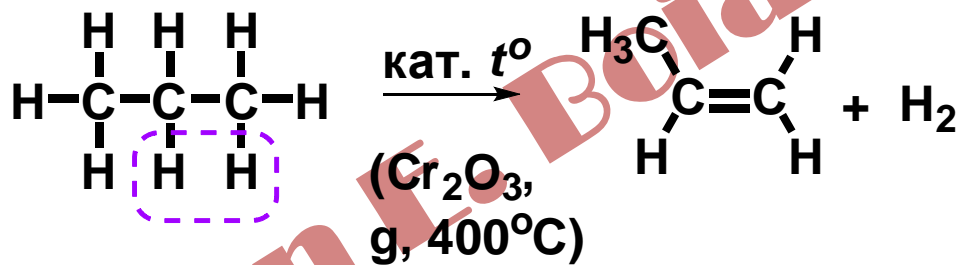
Синтез-газ (Syngas)



За повече водород се прибавя вода.

Химично лабораторно окисление, напр. с KMnO_4 третични алкани се окисляват до третични алкохоли.

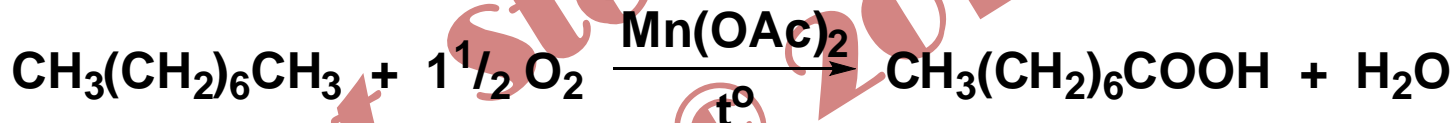
Дехидрогениране



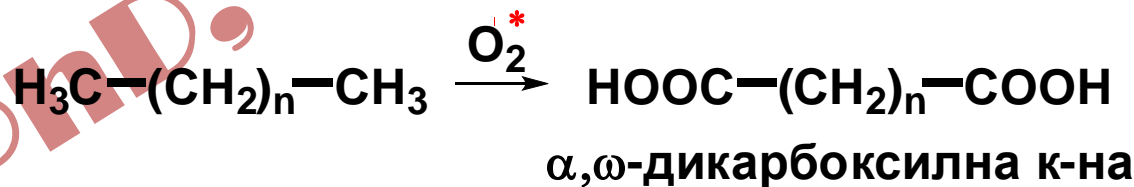
Copyright
PhD, DSC

Stefan M. Bojadiev,
© 2018

Каталитично окисление до разнообразни кислородни производни (особено в индустриални процеси) – различни катализатори, съединения на Co(II), Cr(IV), Pb(IV), различни окислители (O) и условия.



В биотрансформации (O_2^* е активирана форма на кислород):



Крекинг

Производствен процес в нефтохимичната промишленост (cracking – разпукване).

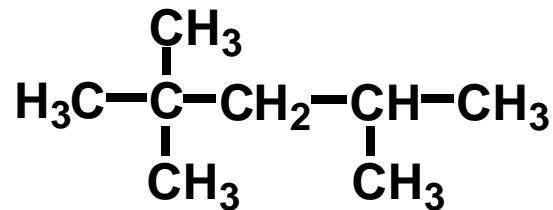
По-висококипящи въглеводороди във фракция керосин, C₁₁-C₁₄, се превръщат чрез **крекиране** в **по-малки, по-нискокипящи и по-разклонени молекули**, които са по-качествено гориво, бензин, за двигатели с вътрешно горене.

Октаново число на бензин е стандартна мярка за качеството на бензина, изразяваща антидетонационната му устойчивост. С високо октаново число горивото издържа до по-голяма компресия преди да детонира. Предотвратява се неправилно изгаряне на сместа бензин/въздух; “тракане” на двигателя. За дизелово гориво – цетаново число.



n-хептан

октаново число 0



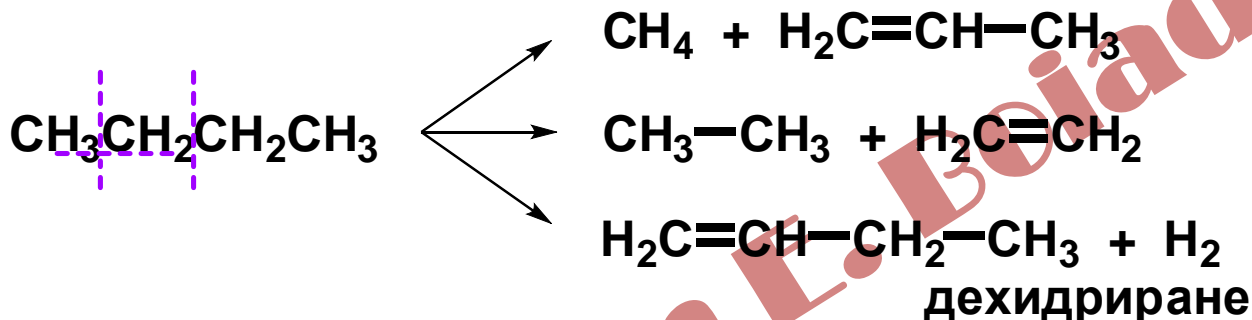
2,2,4-триметилпентан

октаново число 100

Крекинг – термичен (пиролиза) и каталитичен.

Термичен крекинг

термичен крекинг 450-600°C



Реакциите са по верижен радикалов механизъм.

Възможно е да се проведе в присъствие на H_2 (хидрокрекинг) като резултатът е смес от низши алкани.

Типичен състав на бензин:

правоверижни алкани $\text{C}_4 - \text{C}_8$	~ 15 %
разклонени алкани $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$	25-40 %
циклени алкани	~ 10 %
нормални и циклени алкени	10 %
арени	25 %

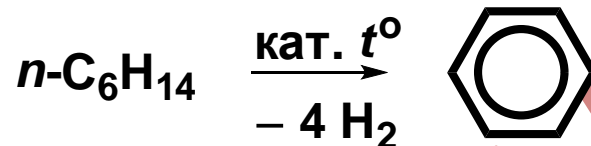
Каталитичен крекинг – пример за крекиране на нормални алкани:



Катализатори – алуминосиликати;
450-500°C; налягане.



Друг използван индустриален процес е **реформинг** – C_6 - C_{10} алкани се превръщат в ароматни съединения, като бензен и толуен, които имат по-високо октаново число.



до 10 C

дехидроциклизация
(ароматизация)

Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Boiadjiev,
© 2018

***Copyright* Stefan E. Boiadjiev, PhD**
© 2018