

Химические свойства алканов

Алканы относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам. Причиной такой химической устойчивости является высокая прочность σ -связей С-С и С-Н, а также неполярность связей С-С и очень низкая полярность связей С-Н. Кроме того, эти связи отличаются крайне низкой поляризуемостью.

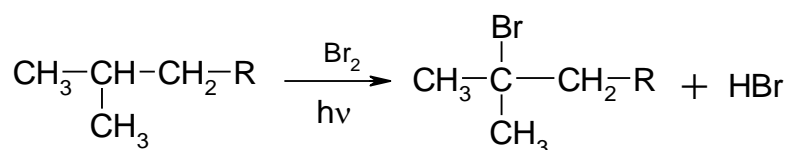
Поэтому для алканов не свойственен гетеролитический разрыв; эти соединения весьма устойчивы к ионным (электрофильным и нуклеофильным) реагентам.

В то же время неполярные связи алканов способны расщепляться под действием активных свободных радикалов. К таким процессам относятся реакции замещения атомов водорода, расщепления углеродного скелета (крекинг) и окисление.

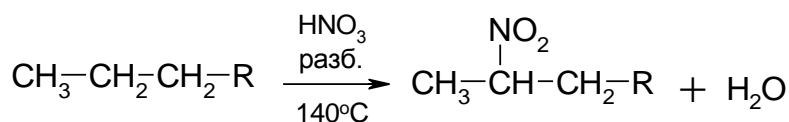
Наиболее характерными для алканов являются реакции *радикального замещения* (S_R – **S**ubstitution **R**adical) атома водорода, протекающие в довольно жестких условиях: при ультрафиолетовом облучении или при температуре 300-500°С.

Реакции радикального замещения

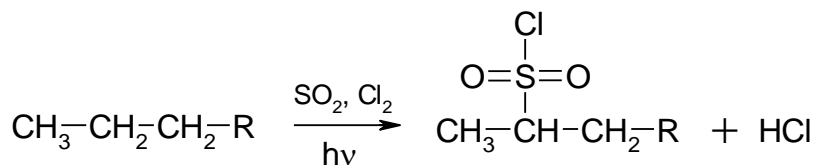
Галогенирование



Нитрование

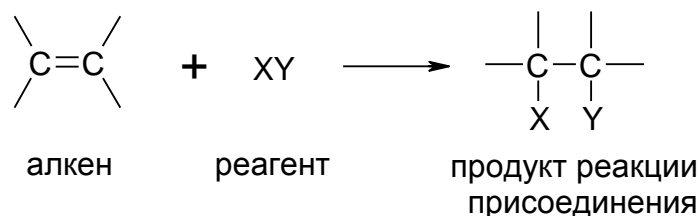


Сульфо-хлорирование



Химические свойства алкенов

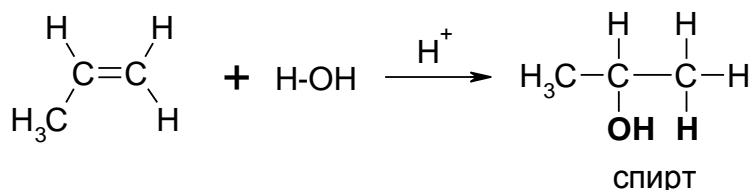
Реакционная способность алкенов связана с наличием в молекуле двойной углерод-углеродной связи, которая представляет собой сочетание ковалентных σ - и π -связей. Типичными реакциями алкенов являются реакции присоединения (A – Addition), при которых происходит разрыв менее прочной π -связи и образование двух новых σ -связей.



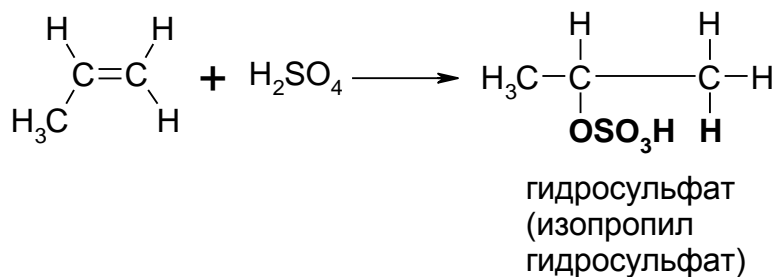
Электронное облако π -связи легко поляризуется под влиянием заместителей, что приводит к появлению на атомах углерода, связанных двойной связью, частичных зарядов, обуславливающих реакционные центры в молекуле. Атака π -связи может протекать под действием электрофильных, нуклеофильных и радикальных реагентов.

Реакции электрофильного присоединения (A_E)

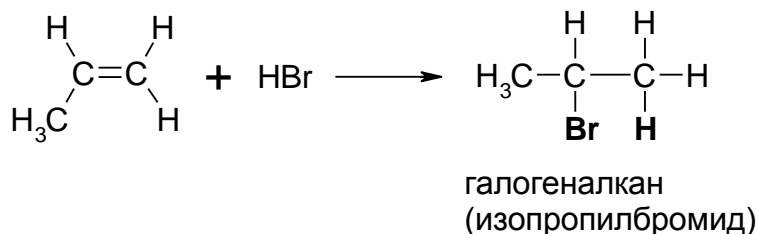
**Присоединение
воды
(гидратация)**



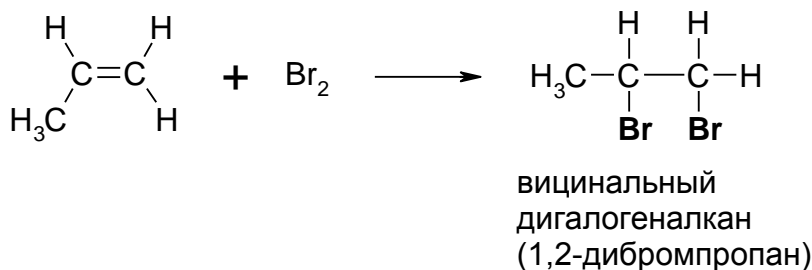
**Присоединение
серной кислоты**



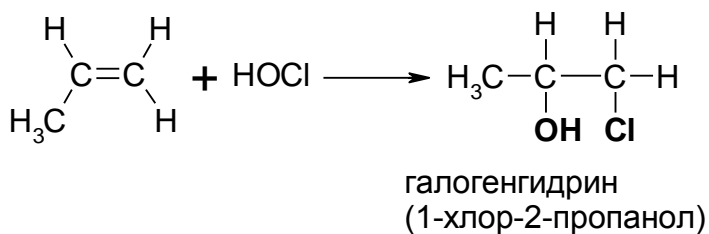
**Присоединение
галогеноводорода
В
(гидрогалогенирова
ние)**



Присоединение галогенов
(галогенирование)



Присоединение HOCl и NOBr
(гипогалогенирование)



Правило Марковникова:

➤ **формулировка 1869 г.** – при присоединении реагентов типа HX к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода двойной связи.

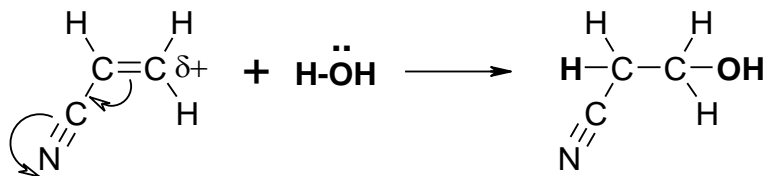
➤ **современная формулировка** – направление присоединения реагентов типа HX к двойной углерод-углеродной связи несимметричных ненасыщенных соединений определяется относительной стабильностью промежуточно образующихся

Оценка реакционной способности замещенных алкенов в реакциях A_E: электронодонорные заместители (алкильные радикалы) при двойной связи повышают электронную плотность двойной связи и, следовательно, увеличивают скорость реакции присоединения. Электроноакцепторные заместители (NO₂, CN, C=O, COOH, CF₃ и др.) уменьшают электронную плотность двойной связи и тем самым снижают скорость реакции присоединения.

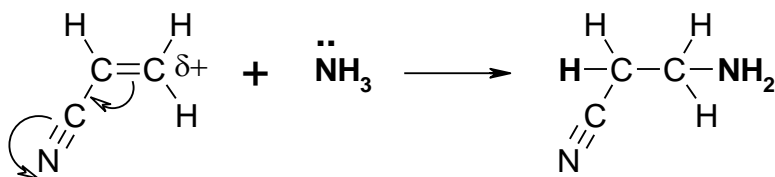
Реакции нуклеофильного присоединения (A_N)

Протекают только с активированными алкенами, т.е. с алкенами, содержащими сопряженную с двойной связью электронакцепторную группу.

Присоединение спиртов

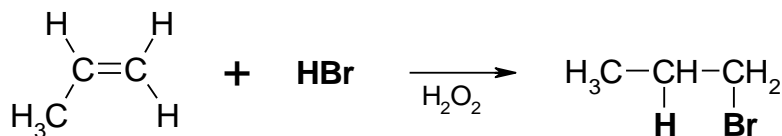


Присоединение аммиака и аминов



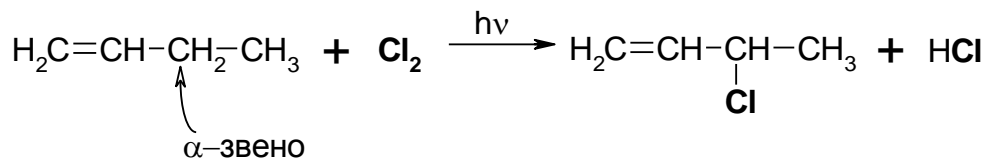
Реакции радикального присоединения (A_R)

Присоединение к двойной углерод-углеродной связи несимметричного алкена молекулы HBr в присутствии пероксидов протекает против правила Марковникова – *перекисный эффект Хараша*.



Реакции радикального аллильного замещения S_R

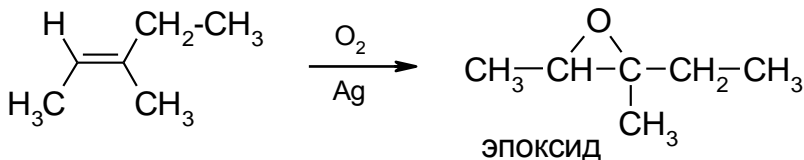
При высоких температурах или при УФ облучении алкены могут вступать в реакции по алкильным радикалам при двойной углерод-углеродной связи – в реакции S_R . Замещение протекает по атому углерода, расположенному рядом с двойной связью, по так называемому α -звену.



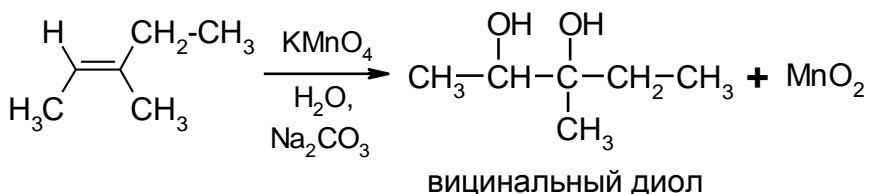
Окисление алкенов

Алкены легко окисляются различными окислителями. При мягком окислении разрывается только π -связь, а при глубоком окислении в жестких условиях – и π - и σ -связи.

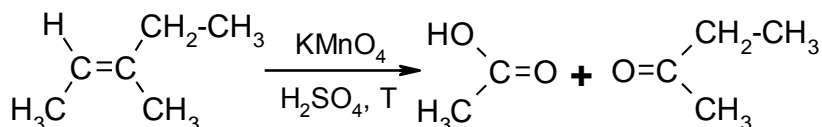
Эпоксицирование



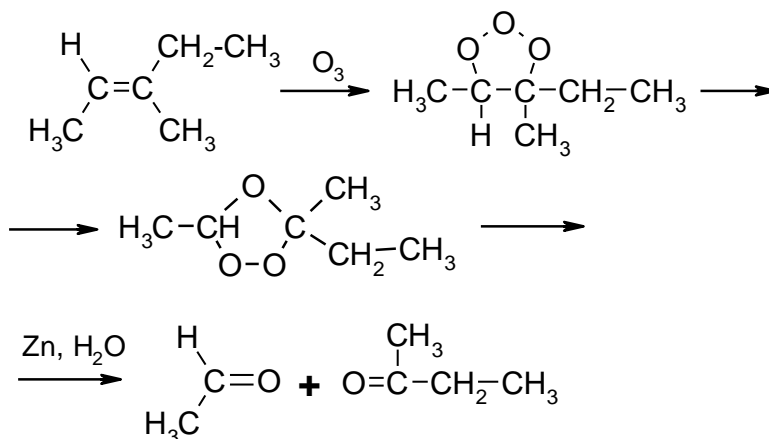
Окисление в мягких условиях (по Вагнеру)



Окисление в жестких условиях



Озонолиз

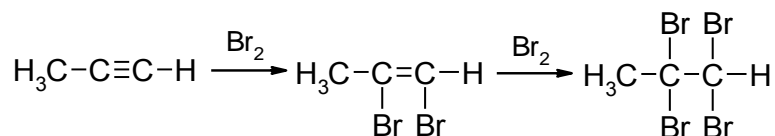


Химические свойства алкинов

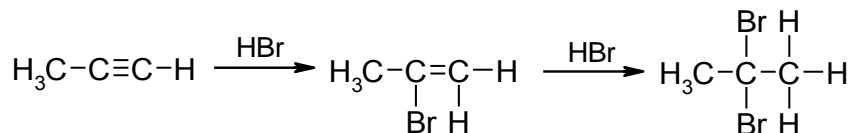
Химические свойства алкинов определяются наличием в их молекулах тройной связи. Типичными реакциями алкинов являются реакции присоединения (А).

Реакции электрофильного присоединения (A_E)

Присоединение галогенов

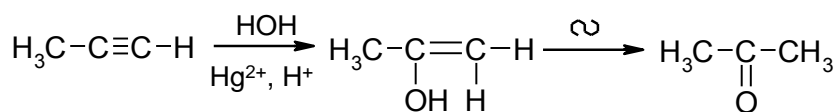


Присоединение галогеноводорода

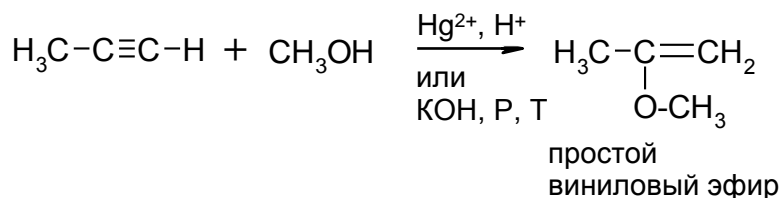


Реакции нуклеофильного присоединения (A_N)

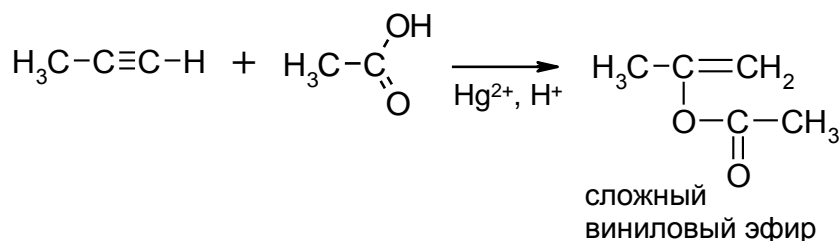
Присоединение воды



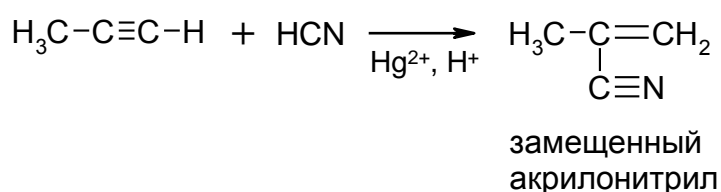
Присоединение спиртов



Присоединение карбоновых кислот

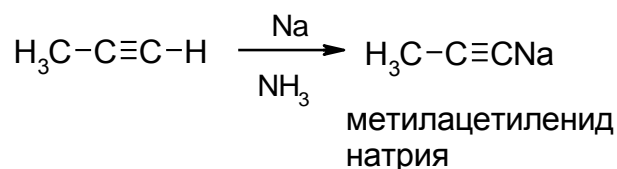


Присоединение синильной кислоты

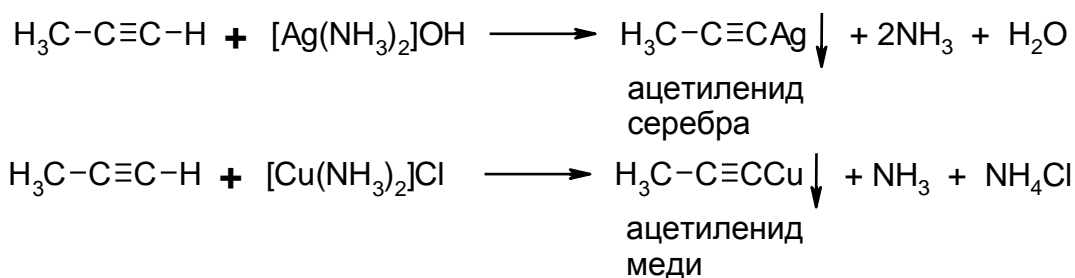


Кислотные свойства алкинов

Алкины с концевой тройной связью проявляют слабые СН-кислотные свойства и способны отщеплять протон под действием достаточно сильных оснований. Этим они отличаются от алканов и алкенов, которые не реагируют ни со щелочными металлами, ни с их гидроксидами. СН-кислотные свойства алкинов обусловлены большей электроотрицательностью атома углерода в *sp*-гибризованном состоянии.

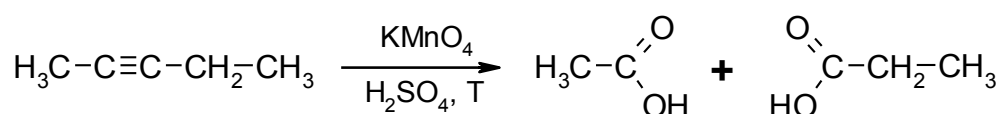


Реакции терминальных алкинов (имеющих концевую тройную связь) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди являются качественными реакциями на концевую тройную связь:



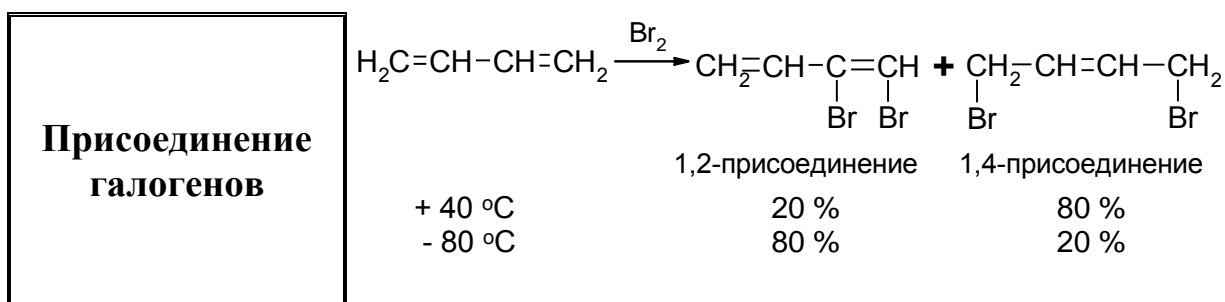
Реакции окисления

Алкины легко окисляются различными окислителями - перманганатом калия в кислой или щелочной среде, дихроматом калия в кислой среде, озоном. При окислении тройная связь разрывается, и продуктами окисления являются карбоновые кислоты.

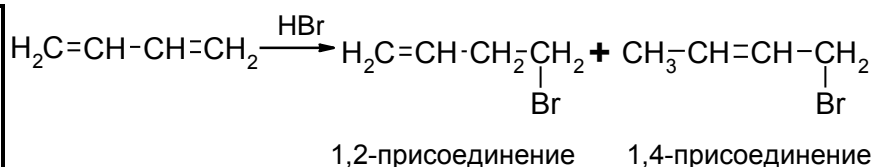


Химические свойства алкадиенов

Для сопряженных диенов характерны реакции, протекающие по механизмам электрофильного и радикального присоединения. В этих реакциях сопряженные диены более реакционноспособны, чем диены с изолированными кратными связями. В зависимости от соотношения субстрат – реагент возможны реакции присоединения с разрывом одной или обеих кратных связей в молекуле диена.



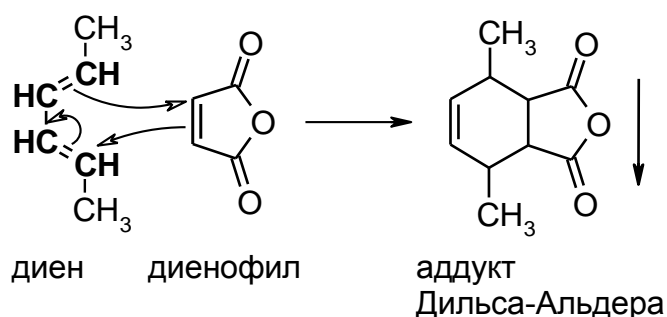
**Присоединение
галогеноводорода
в**



Реакция циклоприсоединения

Сопряженным диенам свойственна реакция **циклоприсоединения** или реакция Дильса-Альдера, не характерная для алкенов.

В ней участвуют два компонента – **диен** и ненасыщенное соединение, называемое **диенофилом**. В результате образуется замещенный шестичленный цикл. Эта реакция является качественной реакцией на сопряженные (1,3) диены.



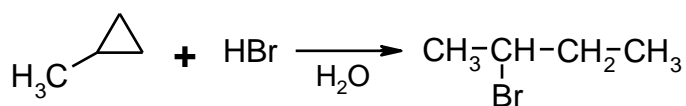
Химические свойства цикланов

Реакционная способность циклоалканов в значительной степени зависит от размера цикла.

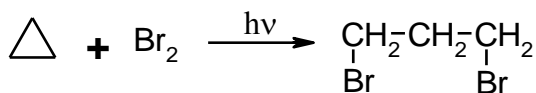
Реакции малых циклов

Циклобутан и особенно циклопропан относятся к напряженным циклам, в которых углерод-углеродная связь в некоторой степени проявляет характер π -связи. Поэтому для малых циклов известно немало реакций, типичных для ненасыщенных углеводородов, а именно, реакций электрофильного присоединения.

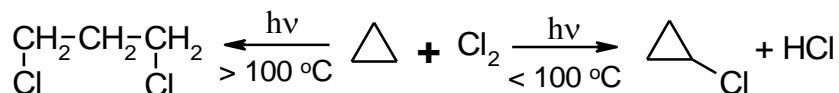
**Присоединение
галогеноводорода
в**



**Присоединение
галогенов**

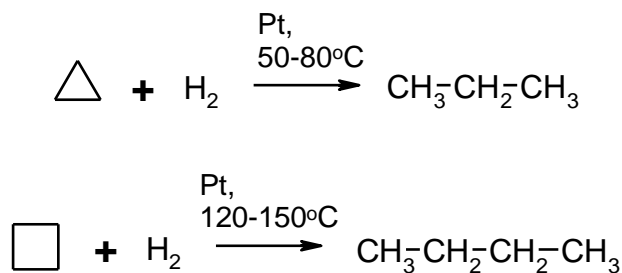


Присоединение галогенов



Циклобутан, как более устойчивый из малых циклов, не вступает в реакции электрофильного присоединения. Однако он подвергается каталитическому гидрогенолизу с разрывом цикла в более жестких условиях, чем циклопропан.

Гидрогенолиз



Реакции нормальных циклов

Циклопентан и циклогексан по своему химическому поведению напоминают алканы. Они подвергаются радикальному галогенированию, нитрованию, сульфохлорированию, устойчивы к действию окислителей. Лишь в жестких условиях они могут окисляться с образованием циклических спиртов или кетонов или, в случае разрыва цикла, - дикарбоновых кислот.

