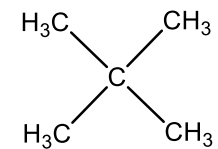
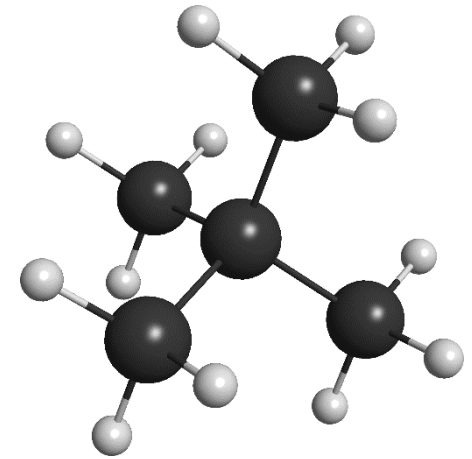
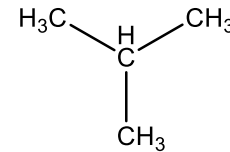
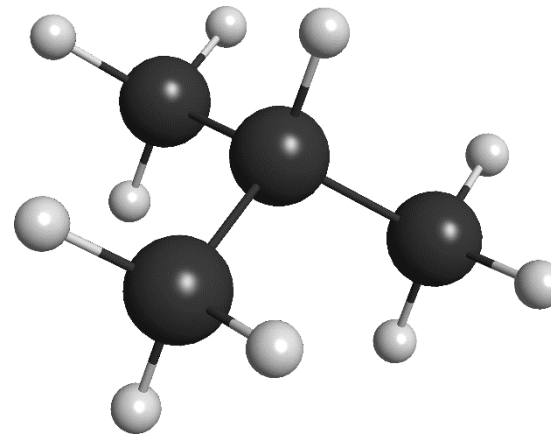
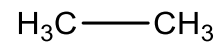
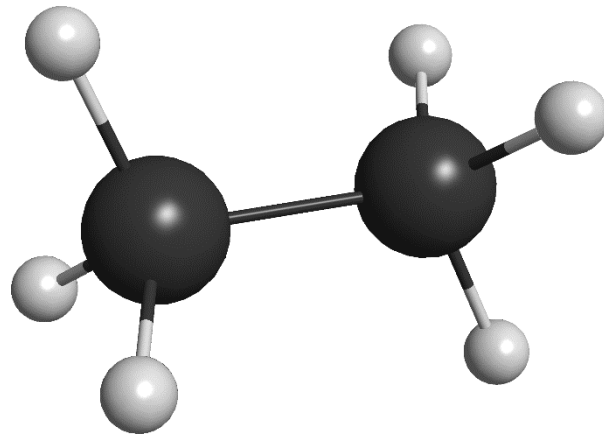
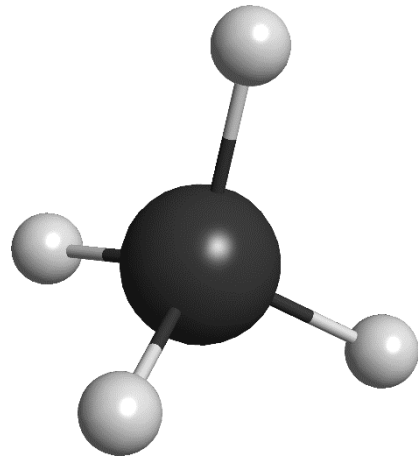


Алканы и циклоалканы

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

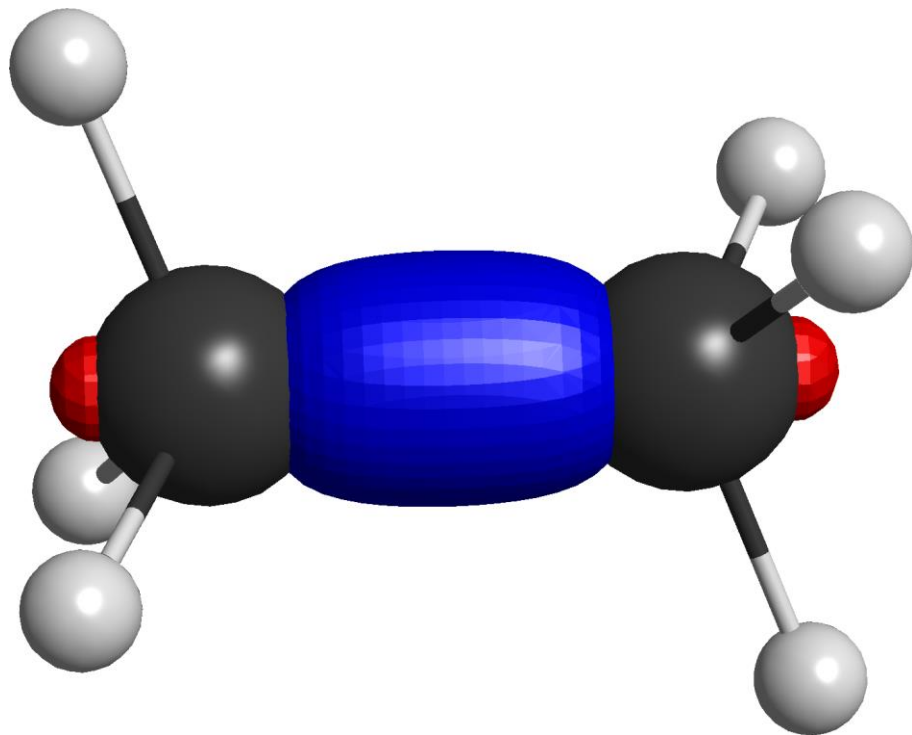
Структура алканов



Алканы – простейшие органические соединения; углеводороды, в которых отсутствуют кратные связи.

В алканах каждый углерод связан с четырьмя другими атомами, поэтому в алканах углероды находятся в тетраэдрическом окружении.

σ-СВЯЗЬ

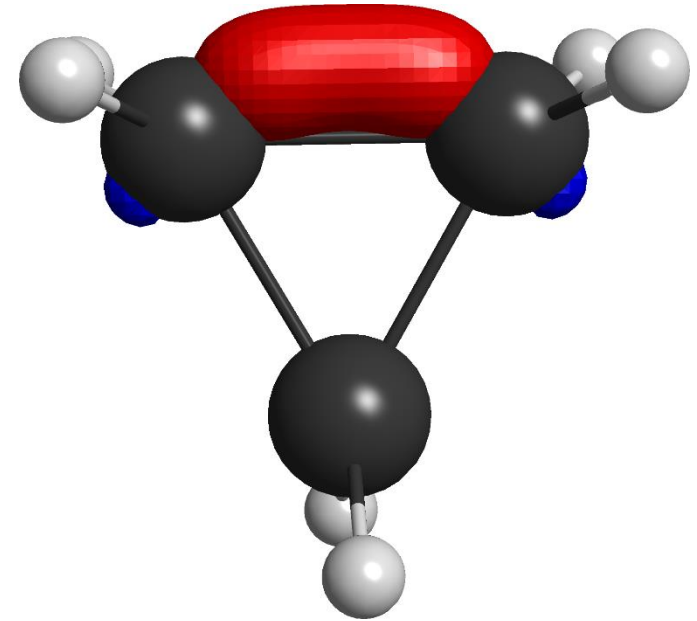
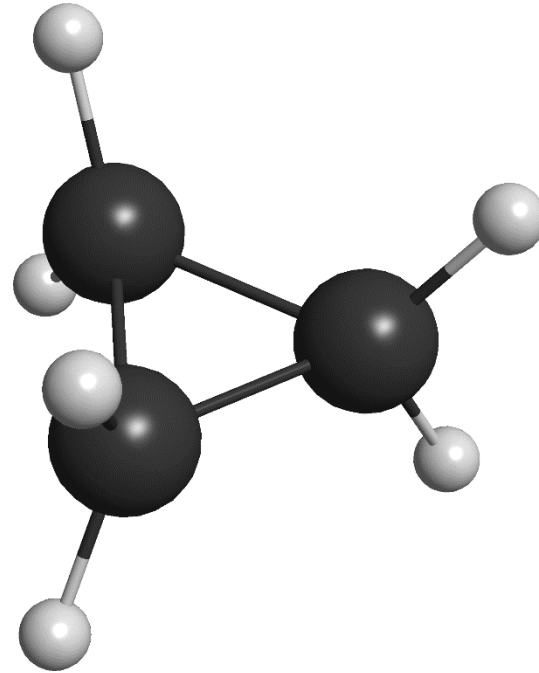
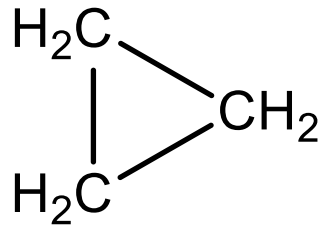


При перекрывании орбиталей двух атомов образуется общая молекулярная орбиталь.

Наиболее выгодная молекулярная орбиталь локализована между двумя атомами, вдоль прямой, соединяющей эти атомы. В этом случае электронная плотность концентрируется между двумя атомами притягивая атомы друг к другу – образуется новая связь. Такую связь называют σ -связь.

Из всех возможных типов связей (σ -, π -, δ -связи) σ -связи являются самыми прочными. В алканах все С-С и С-Н связи являются σ -связями, при этом алканы – практически неполярные молекулы, поэтому алканы – очень инертные соединения и вступают в реакции только в жёстких условиях.

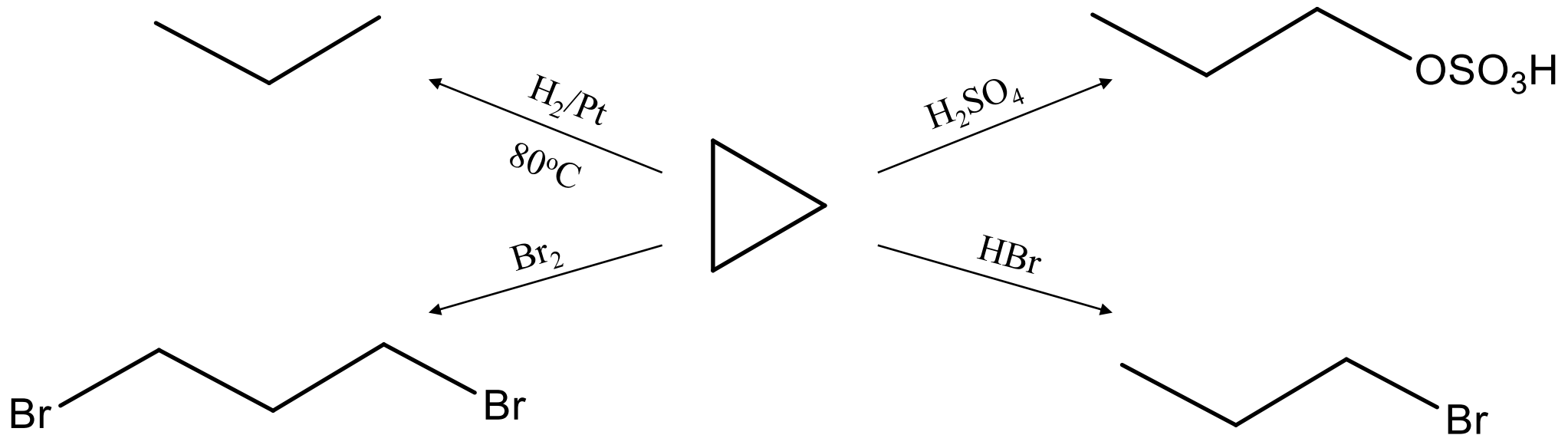
Циклопропан



В циклопропане все углероды и водороды эквивалентны. Циклопропан – самый неустойчивый углеродный цикл из-за взаимного отталкивания водородов и углового напряжения.

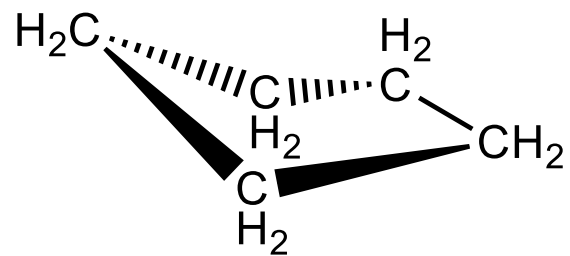
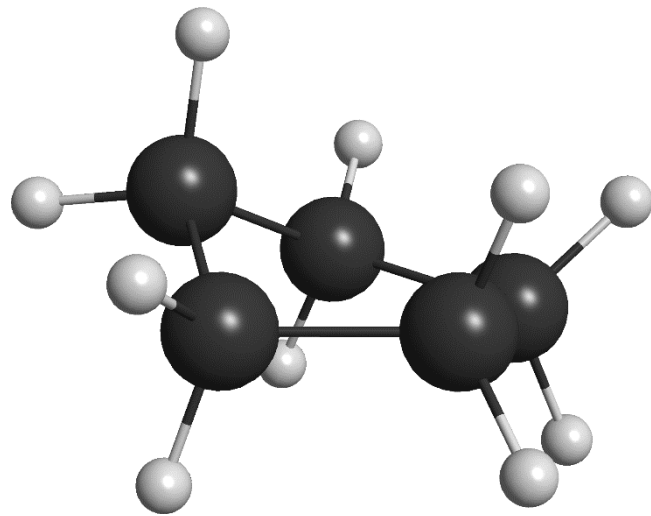
Углерод стремится к тетраэдрическому окружению, в котором угол С-С-С должен быть около 109° . В циклопропане угол между углеродами равен 60° . Поэтому в циклопропане образуются искаженные связи, в которых электронная плотность локализована не между атомами. Такую связь называют «банановой». Банановая связь имеет промежуточный характер между σ - и π -связями – из-за этого для циклопропана характерны реакции присоединения, как для алкенов.

Особые свойства циклопропана

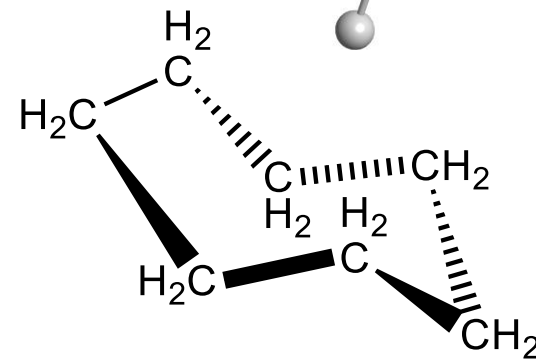
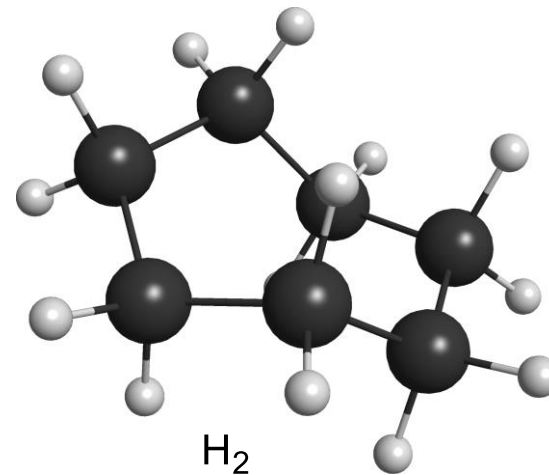


Из-за особого строения связей циклопропан отчасти по своим свойствам напоминает алкены. Он вступает в реакции присоединения с галогенами и водородом, кроме того, циклопропан неустойчив к действию кислот. Однако циклопропан не окисляется даже сильными окислителями, такими как озон или перманганат калия.

Циклопентан и циклогептан



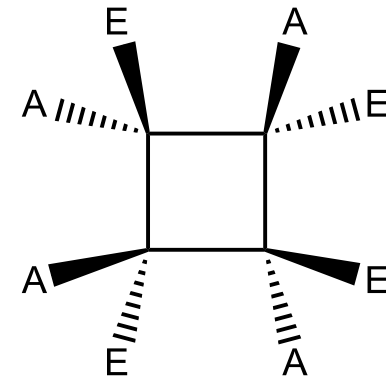
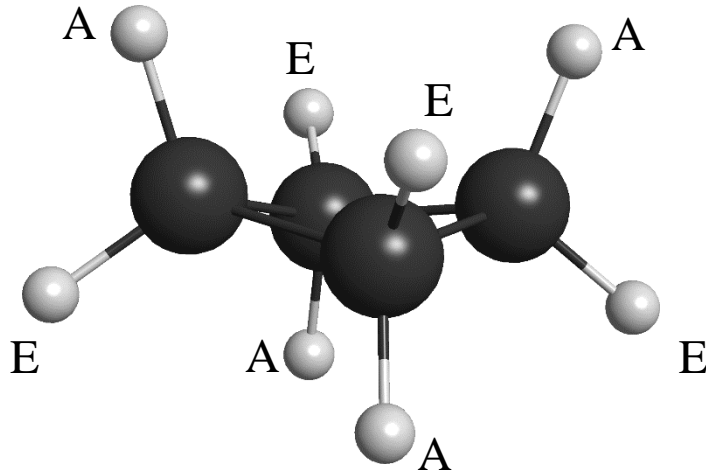
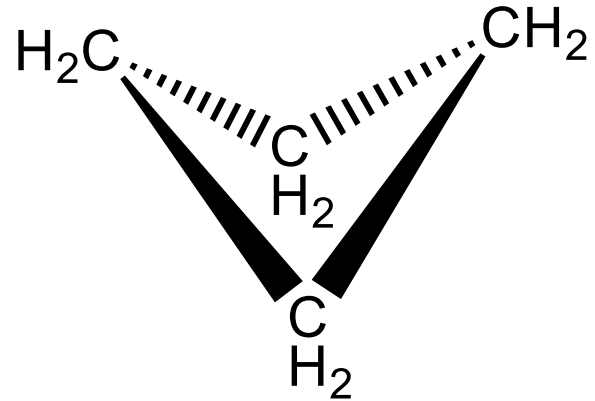
Конформация «твист»



Конформация «кресло»

В нечётных циклах, кроме циклопропана, все углероды и водороды неэквивалентны. В циклопентане и циклогептане практически отсутствует угловое напряжение, циклогептан немного более устойчив, чем циклопентан.

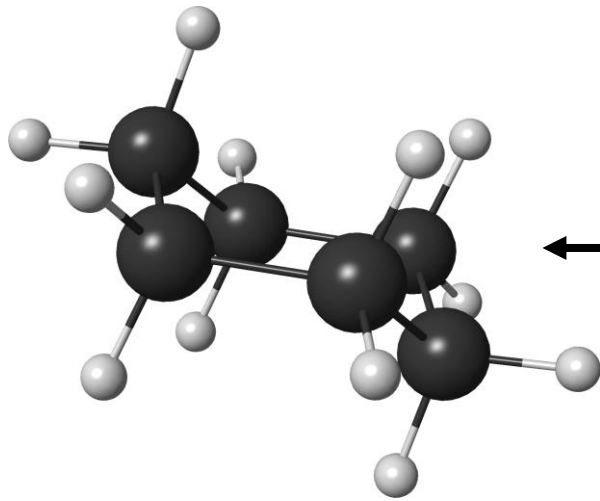
Циклобутан



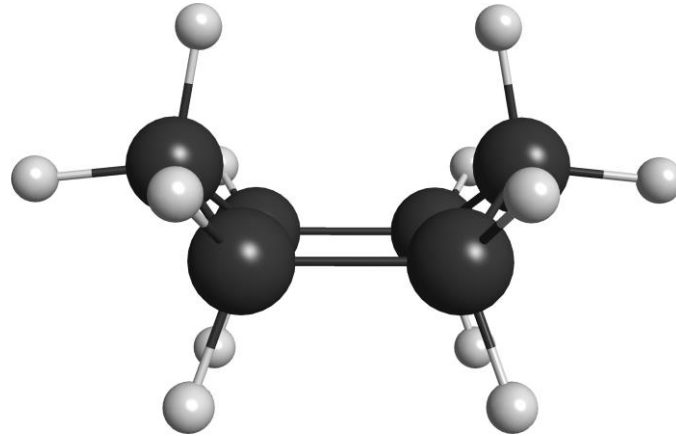
В циклобутане угловое напряжение частично снято по сравнению с циклопропаном за счёт неплоской конформации. Циклобутан более устойчив, чем циклопропан, но менее устойчив, чем циклопентан и циклогептан.

Все углероды в циклобутане эквивалентны, а водороды делятся на два типа: экваториальные (E) и аксиальные (A). Экваториальное положение более выгодно, поскольку водород в экваториальном положении находится максимально далеко от прочих атомов. Если вместо водорода в циклобутане появляются какие-то заместители, то они по возможности будут занимать экваториальное положение.

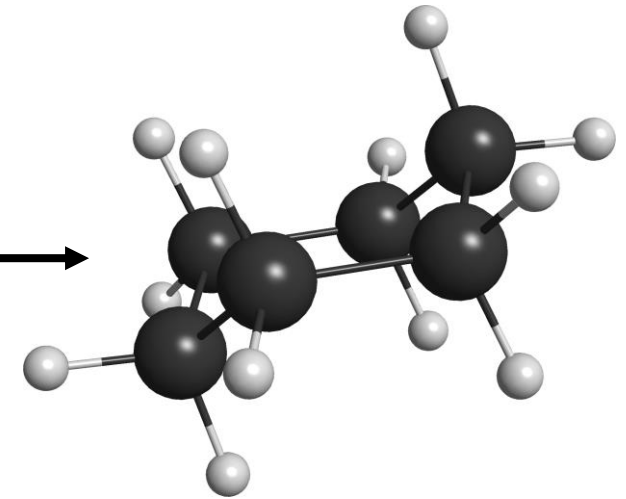
Циклогексан



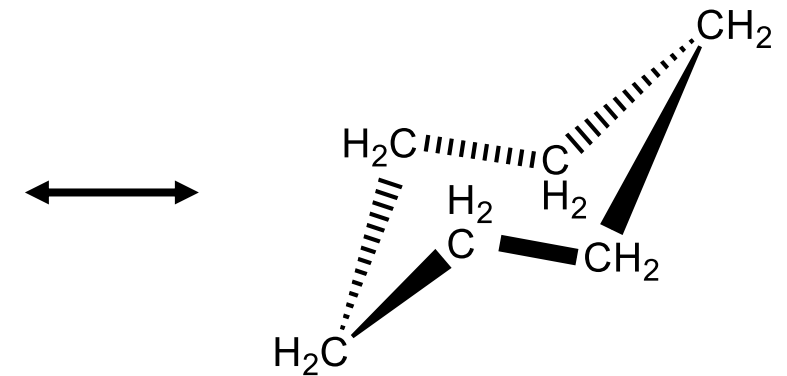
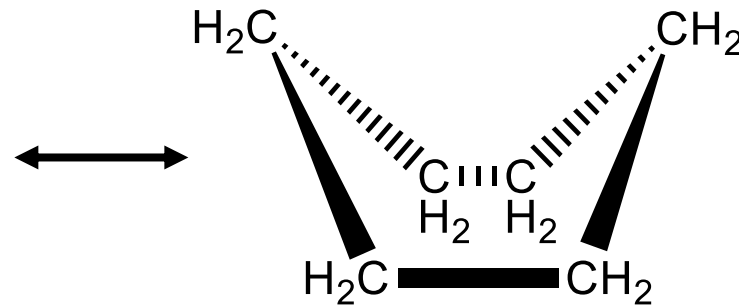
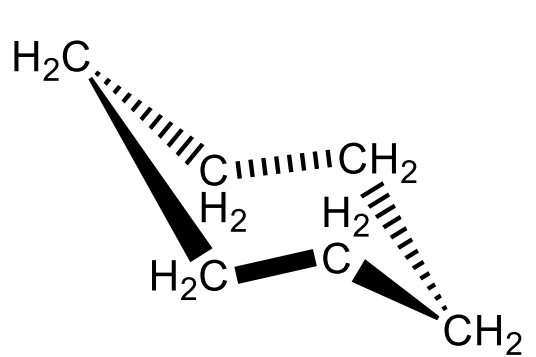
Конформация «кресло»



Конформация «ванна»

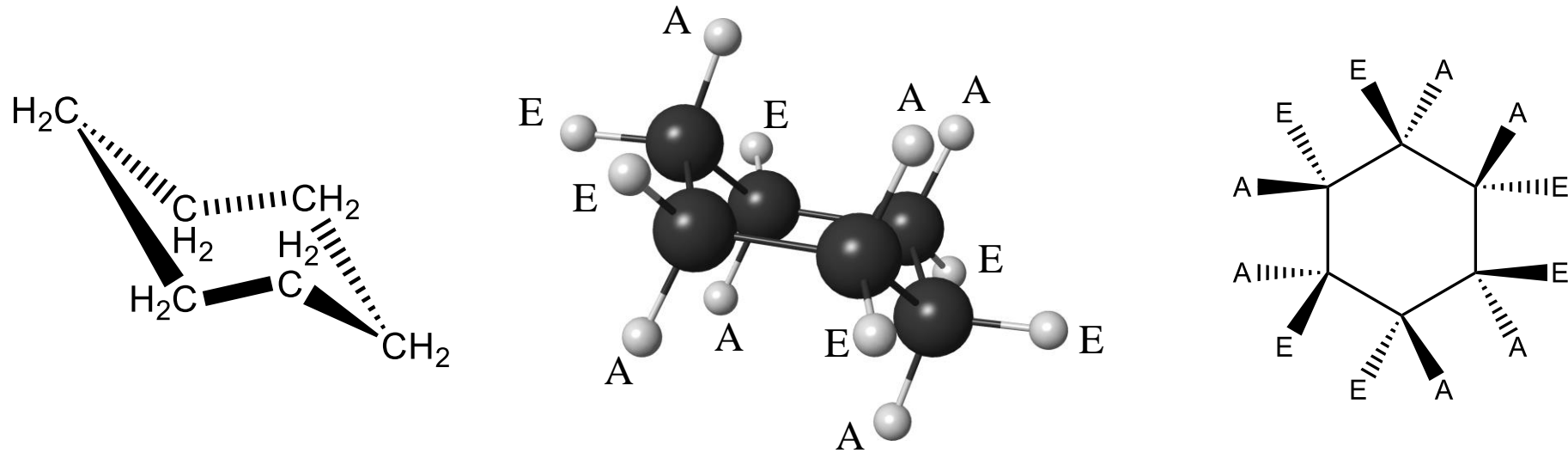


Конформация «кресло»



Циклогексан в конформации «кресло» является самым устойчивым из циклов. Существует равновесие между двумя конформациями «кресло». Переход из одной конформации в другую осуществляется через неустойчивую конформацию «ванна». При наличии каких-то заместителей равновесие будет смещено в сторону одной из конформаций.

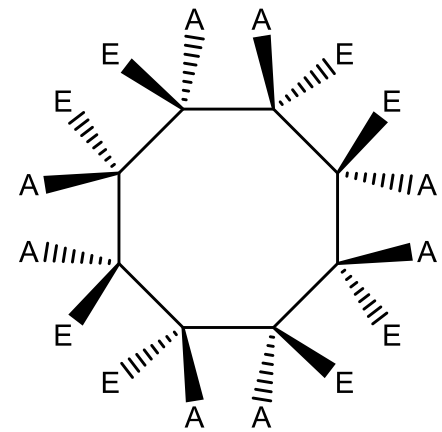
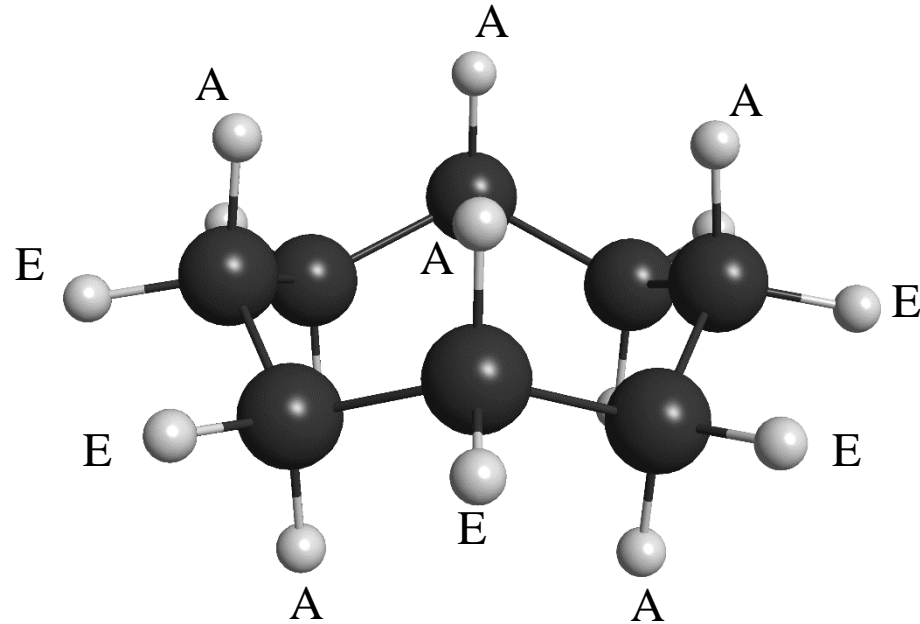
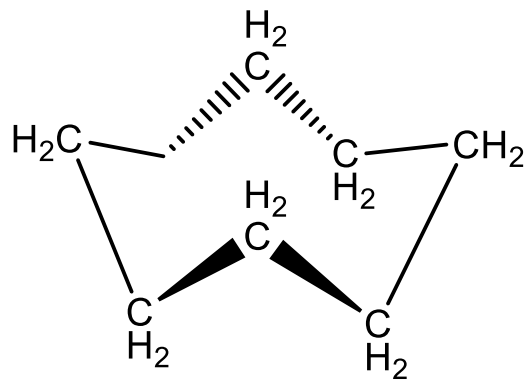
Циклогексан



В циклогексане в конформации кресло отсутствуют угловое напряжение и отталкивание между водородами.

В циклогексане все углероды эквивалентны, а водороды делятся на два типа – экваториальные и аксиальные. Экваториальное положение более выгодно для заместителей.

Циклооктан



Конформация «корона»

В циклооктане и больших циклах практически отсутствуют угловое напряжение и отталкивание водородов; дальнейшее увеличение цикла слабо влияет на его стабильность.

Устойчивость циклоалканов

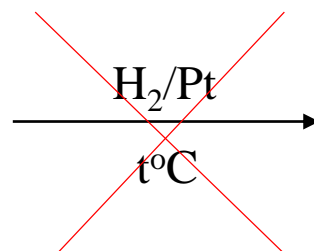
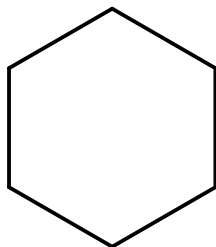
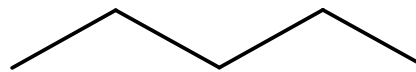
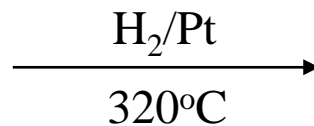
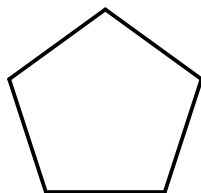
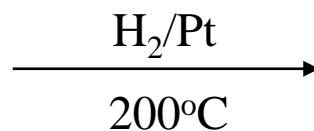
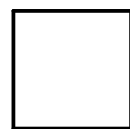
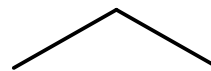
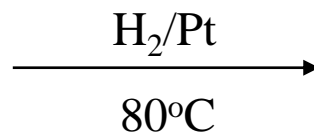
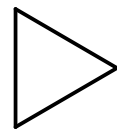
Малые и средние циклы по устойчивости расположены в следующем порядке:

- Циклопропан (самый неустойчивый);
- Циклобутан;
- Циклопентан;
- Циклогептан;
- Циклогексан (самый устойчивый).

Устойчивость циклов, в которых от 8 до 13 углеродов, практически не меняется и сопоставима с устойчивостью циклогептана. В циклах с 14 углеродами и более отсутствует напряжение, как и в циклогексане. Углероды в таких циклах аналогичны углеродам в нециклических молекулах.

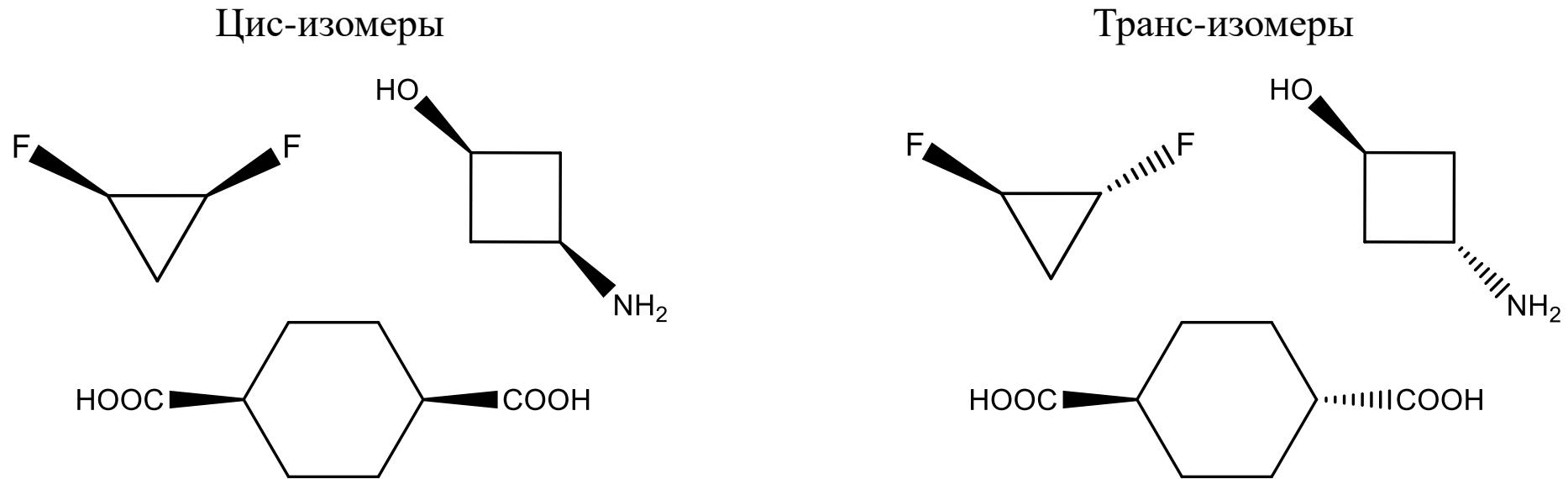
Движущей силой некоторых реакций может служить разрыв трёх- или четырёхчленных циклов или образование пяти- или шестичленного цикла. При этом понижается энергия молекулы, что приводит к смещению равновесия.

Гидрирование циклоалканов



Циклогексан и большие циклы в реакцию гидрирования не вступают.

Цис-/транс-изомерия

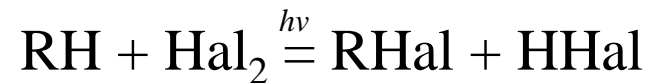


Если в циклической молекуле имеется два или более заместителя, то относительно цикла эти заместители могут находиться с одной стороны или по разные стороны.

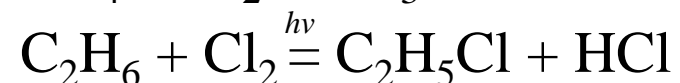
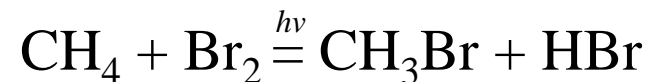
Если два заместителя находятся по одну сторону от цикла – говорят, что они находятся в цис-положении друг относительно друга и это цис-изомер. Если пара заместителей расположены по разные стороны от цикла – они в транс-положении и это транс-изомер.

Галогенирование

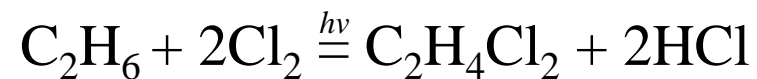
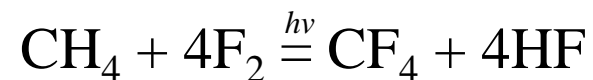
Реакция алканов или циклоалканов с галогенами при облучении светом:



Примеры:



Возможно также полигалогенирование:

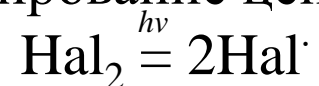


Чаще всего для галогенирования используют бром или хлор. Реакция со фтором идёт слишком бурно, реакция с йодом – наоборот, слишком медленно. Кроме того, для хлорирования иногда используют SO_2Cl_2 , $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ или $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$.

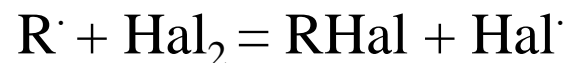
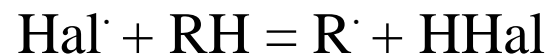
Механизм галогенирования

Реакция галогенирования имеет цепной-радикальный механизм – в ходе этой реакции образуются свободные радикалы, которые генерируют другие радикалы и так далее.

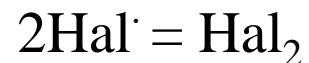
Инициирование цепи:



Развитие цепи:

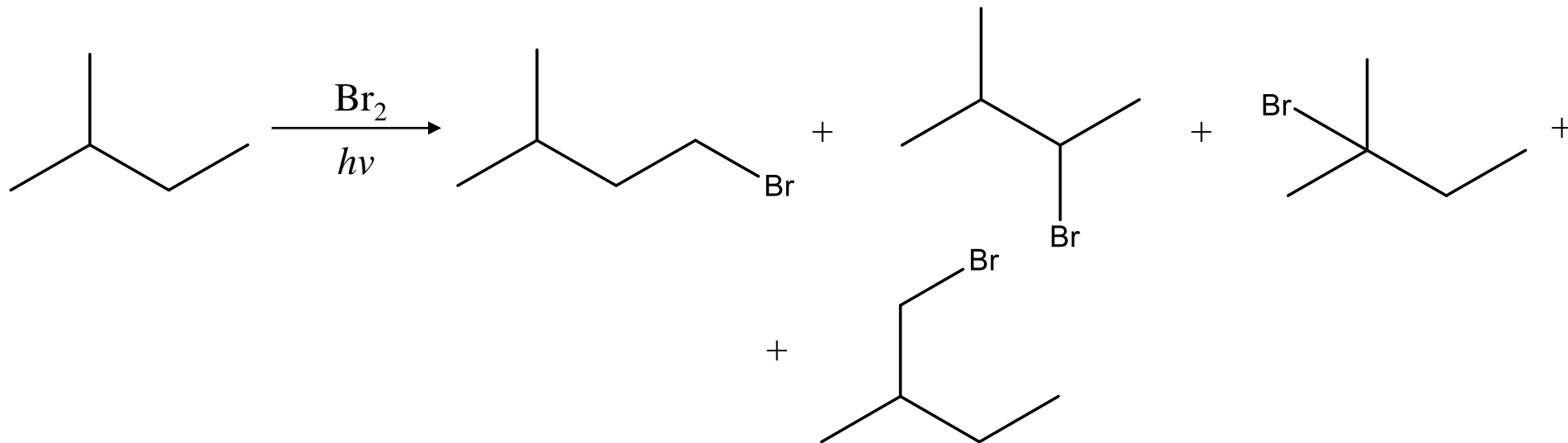
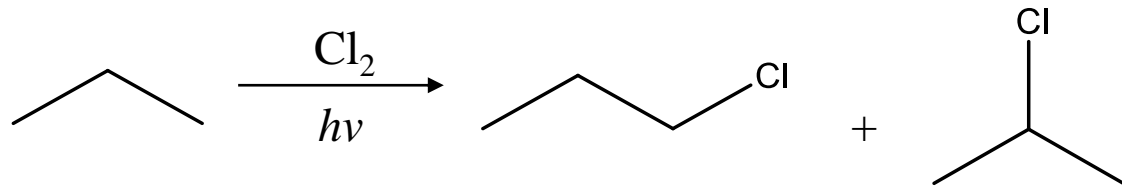


Обрыв цепи:



Селективность галогенирования

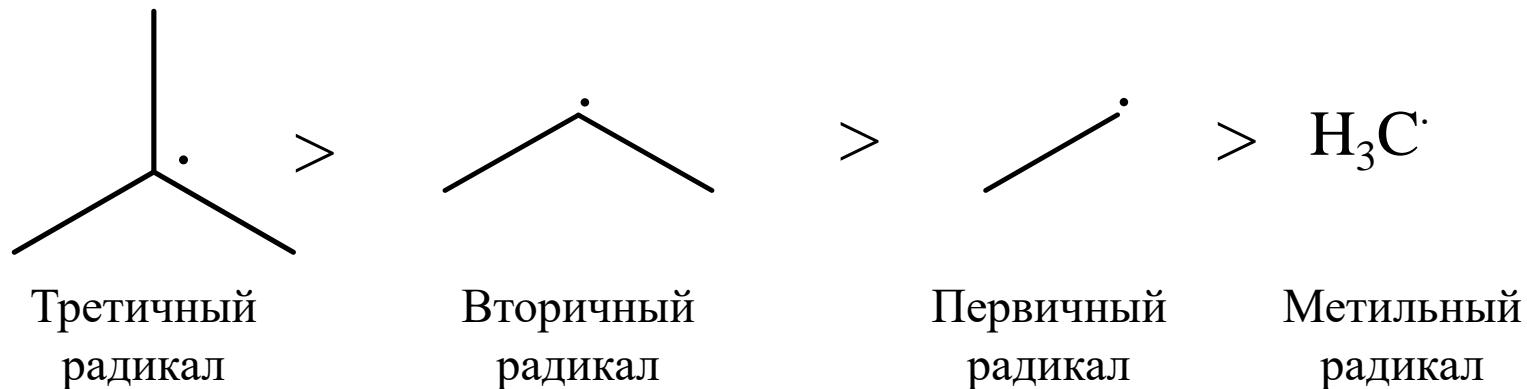
Для некоторых углеводородов возможно образование нескольких продуктов при галогенировании:



Селективность галогенирования

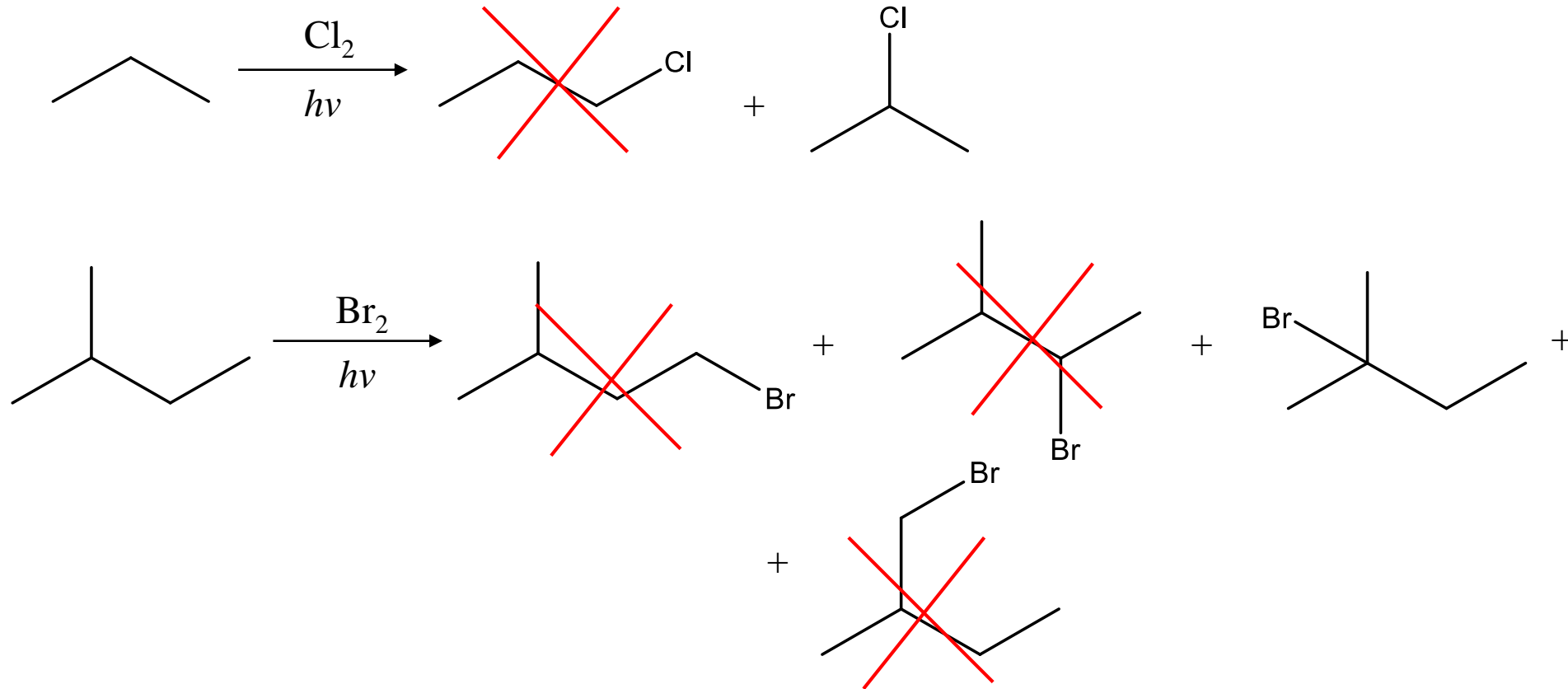
Ключевой стадией галогенирования является стадия образования карборадикала $R\cdot$ - поэтому направление реакции будет определяться этой стадией. Реакция будет протекать таким образом, чтобы образовался самый устойчивый карборадикал.

Из-за эффекта гиперконъюгации самым устойчивым является наиболее замещённый карборадикал:



Селективность галогенирования

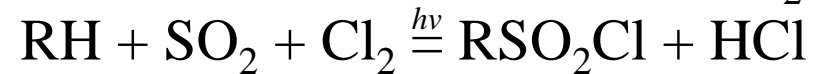
Из-за эффекта гиперконъюгации быстрее всего реагируют наиболее замещенные углероды, поскольку они лучше образуют карборадикалы.



Наилучшей селективности можно добиться при использовании брома, реакция с хлором менее селективна, со фтором – ещё хуже.

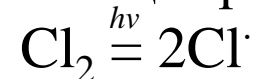
Сульфохлорирование

Реакция алканов и циклоалканов с SO_2 и Cl_2 при облучении:

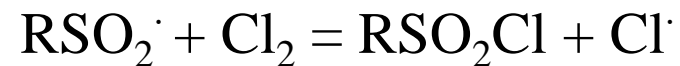
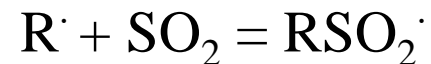
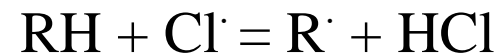


Реакция также имеет цепной радикальный механизм:

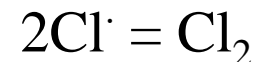
Инициирование цепи:



Рост цепи:

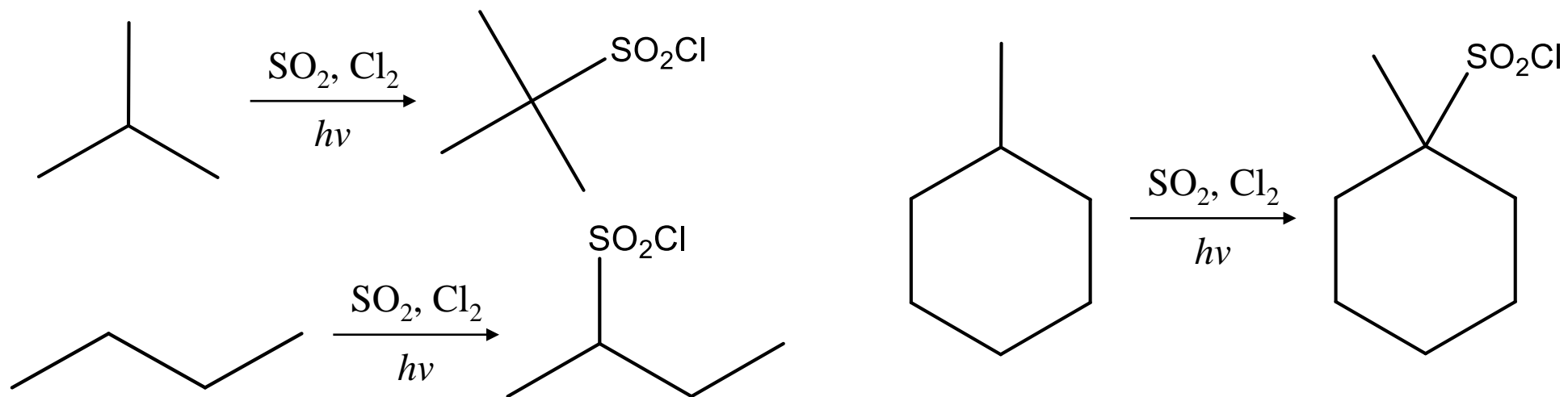


Обрыв цепи:



Сульфохлорирование

Поскольку реакция имеет радикальный механизм, направление реакции определяется устойчивостью образующихся карборадикалов. Поэтому в первую очередь реагируют наиболее замещенные углероды.

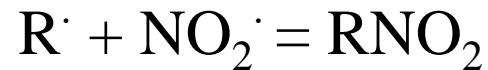
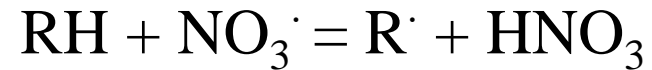
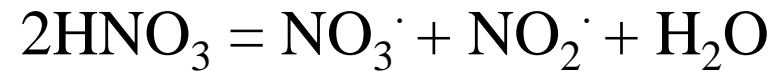


Нитрование (реакция Коновалова)

Реакция алканов и циклоалканов с азотной кислотой (10-20%) при повышенной температуре:



Реакция также имеет радикальный механизм:



Нитрование (реакция Коновалова)

Поскольку реакция носит цепной механизм, также в большей степени реагируют наиболее замещенные углероды. Однако в случае нитрования образуется множество побочных продуктов, кроме того возможно окисление алканов, по этой причине в промышленности используется в основном только с простейшими алканами – метаном и этаном.

