**Лекція 5. Хімічні властивості алканів. Гетеролітичний тип розриву зв’язку. – 2 год.**

Гетеролітичний тип розриву зв'язків в алканах.

Карбокатіони,

їх електронна будова і

фактори, що визначають відносну стабільність,

основні шляхи перетворення каpбокатіонів.

Реакції алканів в надкислих системах.

Основні шляхи використання алканів:

моторне паливо,

пальне,

розчинники в органічному синтезі.

**ДЕЯКІ АСПЕКТИ РЕАКЦІЙ АЛКАНІВ**

**В НАДКИСЛИХ СИСТЕМАХ**

**НАЙСИЛЬНІША ПРОТОННА КИСЛОТА**

Evgenii S. Stoyanov, Stephan P. Hoffmann, Mark Juhasz, and Christopher A. Reed\*, The Structure of the Strongest Brensted Acid: The Carborane Acid H(CHB11Cl­1**1).** JACS, 2006.

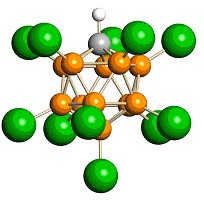
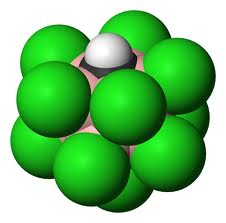
 

Рис. 1. Карборан, аніон найсильнішої відомої кислоти. Колір атомів:

жовтогарячий – B, сірий – C, зелений – Cl, білий – H.

Це нетоксична і неагресивна кислота (не роз’їдає скло). Може грати певну роль у процесах поліпшення якості бензину і полімерів та синтезі ліків.

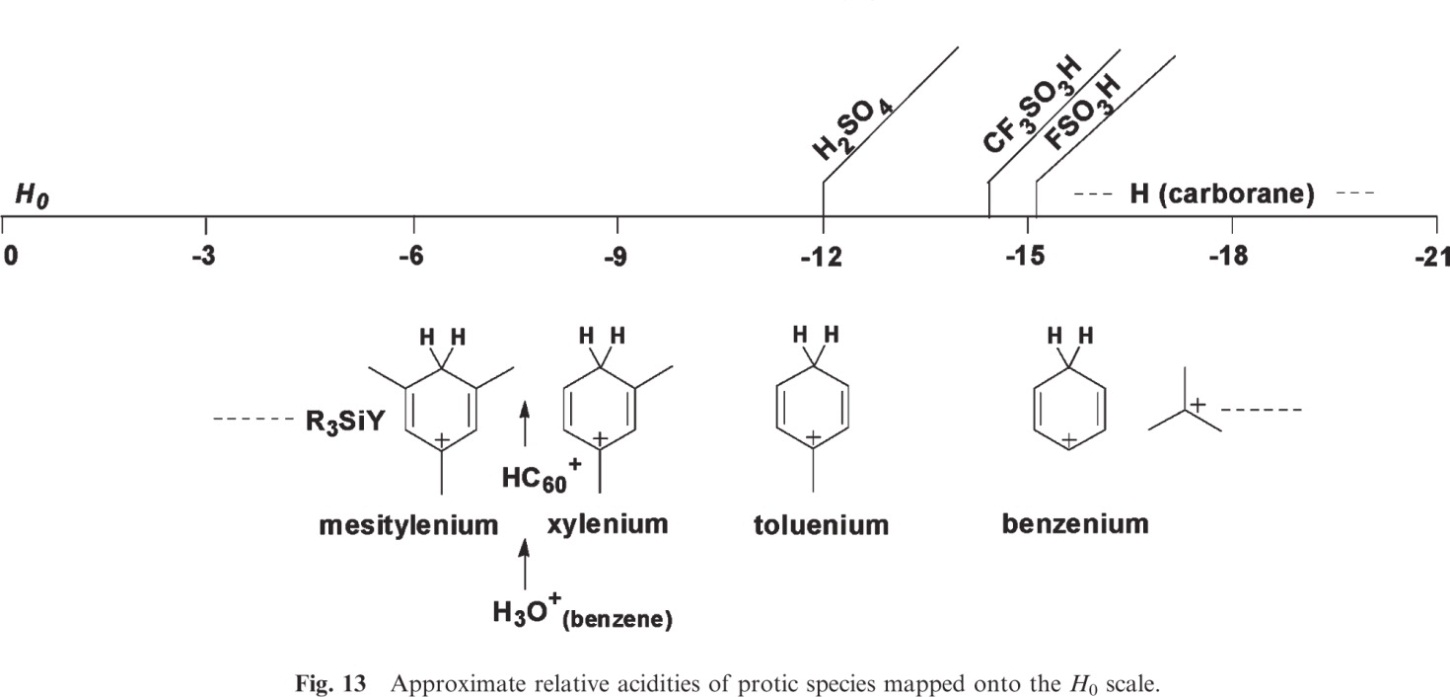


Рис. 2. Відносні кислотності протонних кислот в шкалі Но. *Додаткова література*: Chem. Commun., 2005, 1669-1677.

**МЕТОНІЙ**

Метоній СН5**+ –** комплекс метилкатіона (сильна кислота) СН3+ і σ-основи Н2.

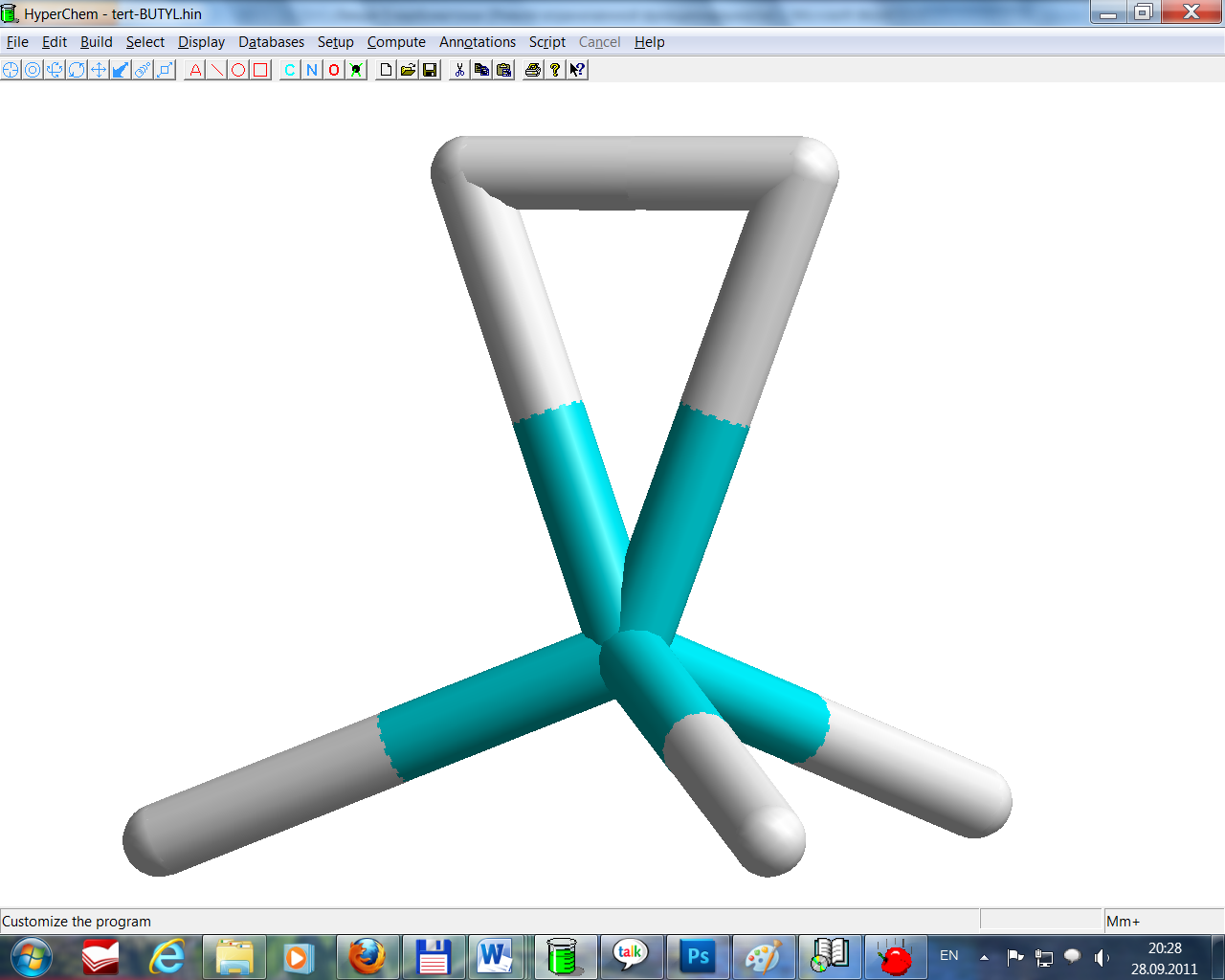


Рис. 3. Модель метонію

CH4 + H+(SbF5SO3F)- CH5+(SbF5SO3F)-. Розчинниками можуть бути рідкі SO2 або SO2ClF, що мають дуже низьку основність.

**ЕЛЕКТРОФІЛЬНІ РЕАКЦІЇ АЛКАНІВ**

1. Водневий обмін на прикладі адамантану + D+SbF6-.

2. Алкілювання: (CH3)3C+SbF6- + HC(CH3)3 (SO2ClF, -78 ºC)

(CH3)3C–C(CH3)3 + HSbF6 (вихід 2%).

3. Нітрування: RH + NO2+ PF6- (сульфолан або СН2Cl2) RNO2

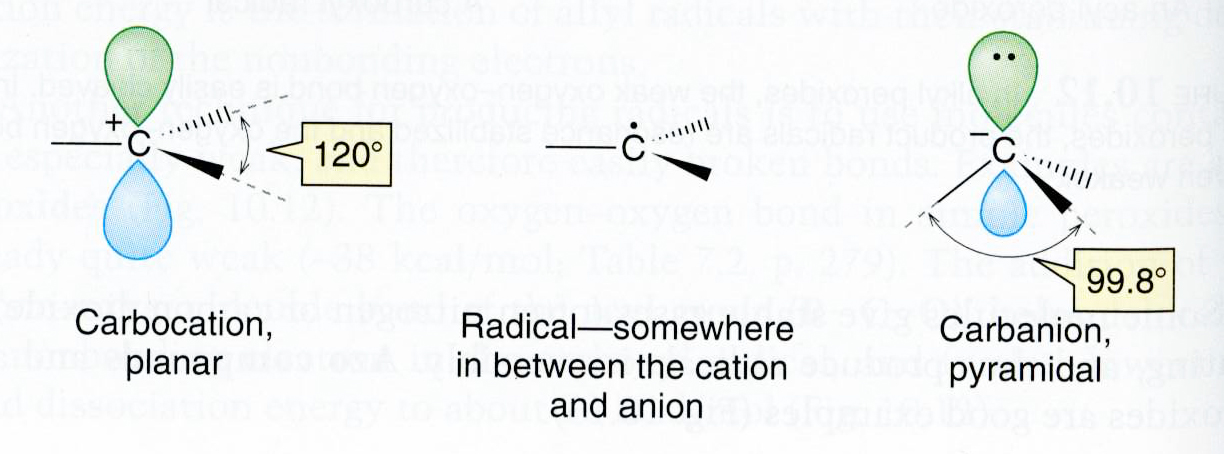
(вихід 10% для адамантану).

4. Хлорування: висока селектівність, монохлорування.

5. Перегрупування: *н*-бутан ізобутан, метилциклопропан

ізобутан.

Будова метилу у формі катіона, вільного радикалу і аніона:

****

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Карбокатіон, планарний | Радикал – проміжна структура між катіоном і аніоном | Карбаніон, пірамідальний |

Енергії утворення найпростіших вільних радикалів

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вуглеводень | Радикал | Енергія дисоціації зв’язку  С – Н (ккал/моль) |
| Метан | Метил | 104,9 |
| Етан | Етил | 101,1 |
| Пропан | Ізопропіл | 98,6 |
| Ізобутан | *трет*-Бутил | 96,5 |

**КАРБЕНИ І КАРБЕНОЇДИ**

Утворення карбену:

1. Діазометан СН2N2 + hν CH2 + N2

2. Кетен СН2=С=О + hν CH2 + СО

3. CH2I2 + Zn (в етері) ICH2ZnI (карбеноїд) CH2 + ZnI2

Будова карбену:

**синглетний** (кутова будова, кут Н–С–Н 103º, відстань С–Н 0,112 нм), вільні електрони спарені, :СН2, секстетний Карбон, «гарячий» карбен;

**триплетний** (лінійна будова, відстань С–Н 0,103 нм), вільні електрони неспарені – бірадикал. •СН2• Стійкіший за синглетний.

Найважливіша реакція з алканами – **інсерція** (incertion, внедрение) у кожний зв’язок C–H : C–H + CH2 C–CH2–H.

Ініціатор – УФ-світло. Повна відсутність селективності:

пропан + кетен + hν *н*-бутан + ізобутан + СО

*н*-пентан + діазометан + hν *н*-гексан (48%) + 2-метилпентан (35%) + 3-метилпентан (17%) + N2

Першим з карбенів був досліджений дихлорокарбен :CCl2, що утворюється при дії сильних основ на хлороформ.