

**Органическая химия**  
**Лекция №6**  
**АЛКАНЫ**  
**Химические свойства.**  
**Применение**



**Лаврова О.М.**

# Алканы. Химические свойства

---

---

## Алканы – малополярные и слабополяризуемые соединения

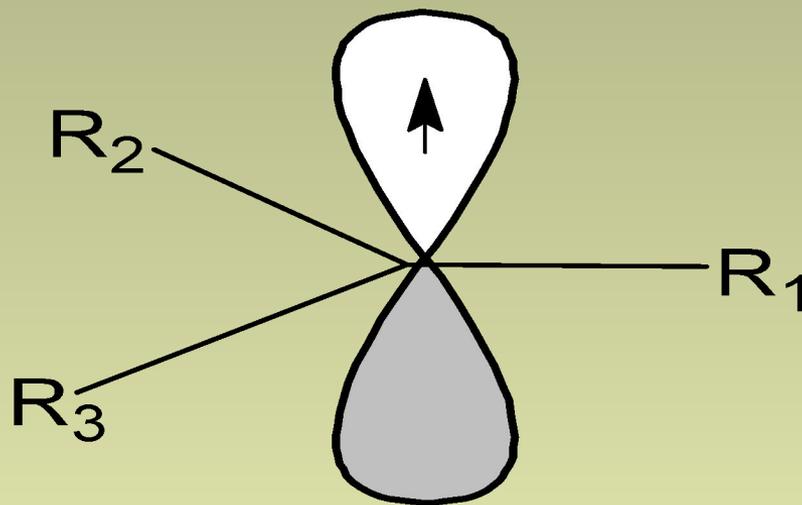
Гетеролитический (а) и гомолитический (б) разрыв связей С–Н в метане:

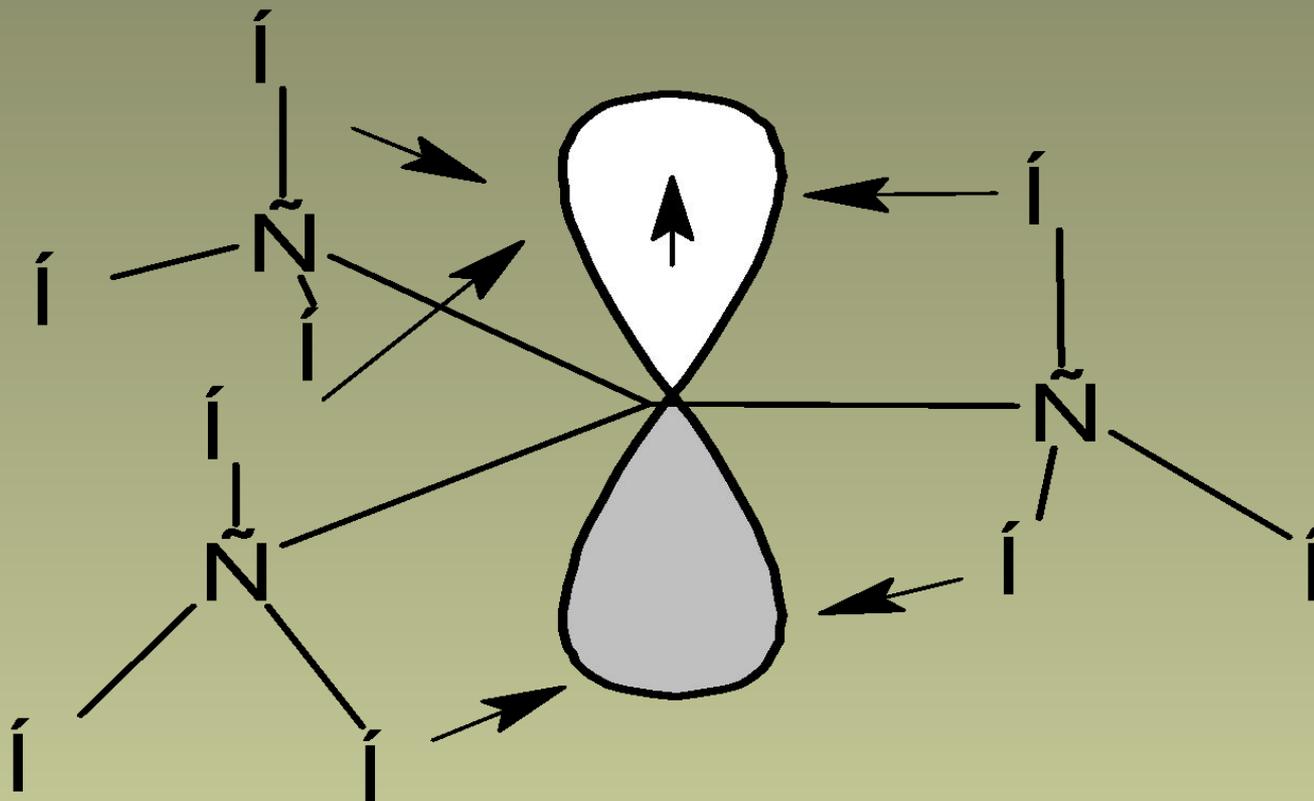


Характерными реакциями алканов является свободнорадикальное замещение  $S_R$  незаряженного атома водорода при действии незаряженных свободнорадикальных реагентов: атомов хлора и брома при галогенировании,  $\text{NO}_2\cdot$  при нитровании и т.д.

**Свободными радикалами** называются частицы, имеющие один или несколько неспаренных электронов. Наибольшее значение в органической химии имеют свободные радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода.

**Атом углерода, несущий  
неспаренный электрон, находится в  
состоянии  $sp^2$ -гибридизации, а,  
следовательно, имеет плоскостное  
строение**





Đàäèêàë

$\overset{\bullet}{\text{N}}_3$

$\text{R}-\overset{\bullet}{\text{N}}_2$

$\text{R}_1\text{R}_2\overset{\bullet}{\text{N}}$

$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\overset{\bullet}{\text{N}}$

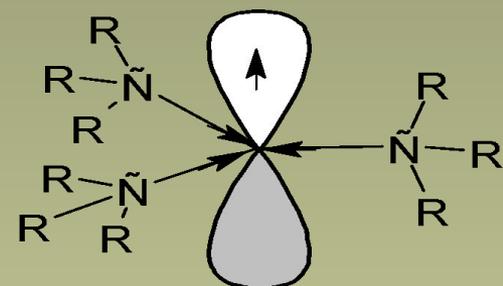
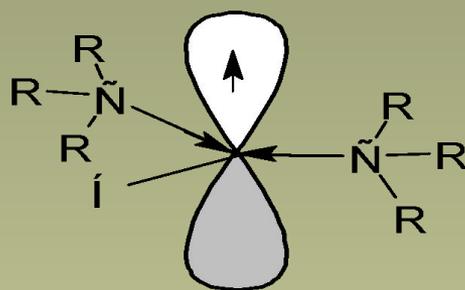
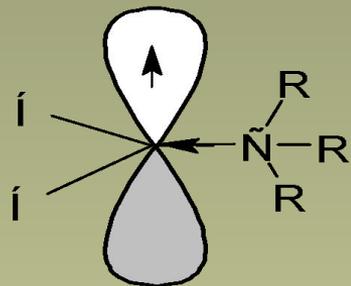
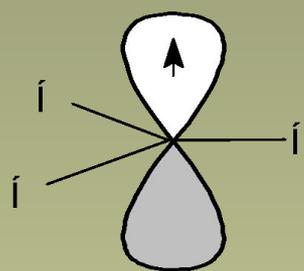
ì áòëüí û é

ĩ áðâè÷í û é

Âõ ðè÷í û é

Òðáòè÷í û é

Đí ñò ñòàáèëüí î ñè ðàäèêàë

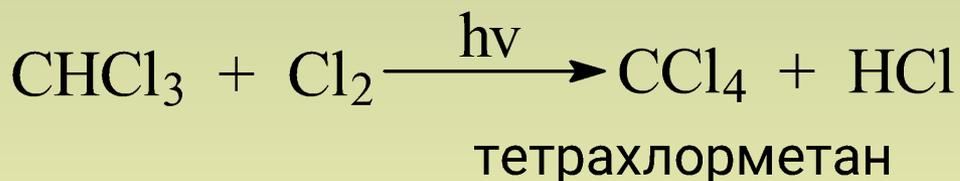
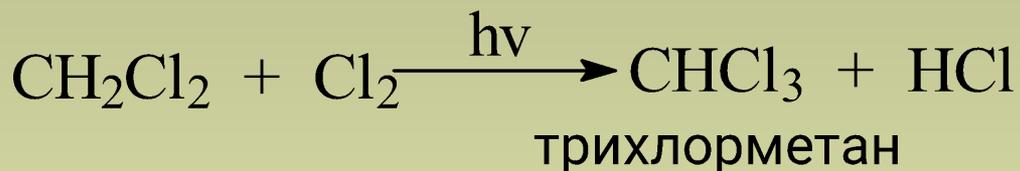
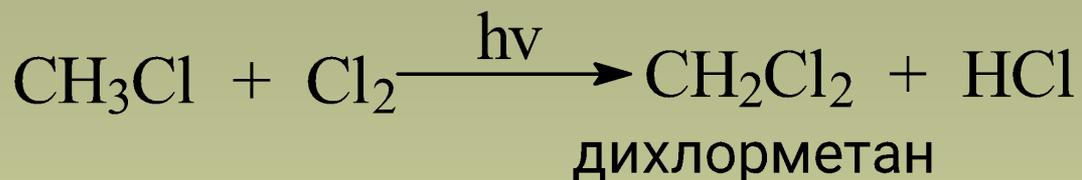
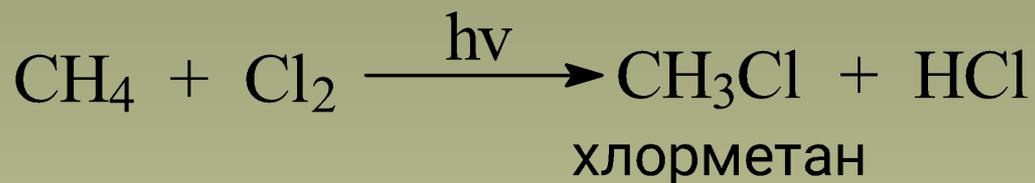


# Алканы. Химические свойства

---

---

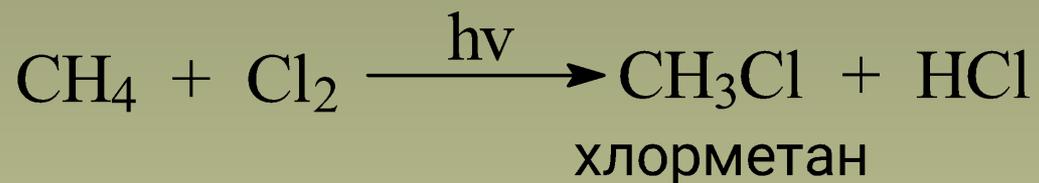
## Галогенирование



# Алканы. Химические свойства

---

## Галогенирование



Рассмотрим механизм хлорирования метана

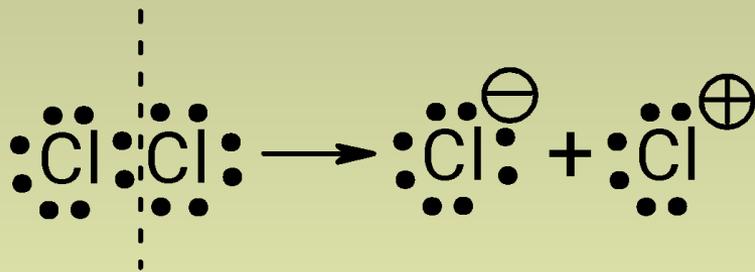
# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование (Механизм реакции)

### Инициирование



Нóàäèÿ èí èöèèďî âàí èÿ  
(çàďî æäâí èÿ) öâí è,  
 $\Delta H = 243 \text{ кДж/моль}$

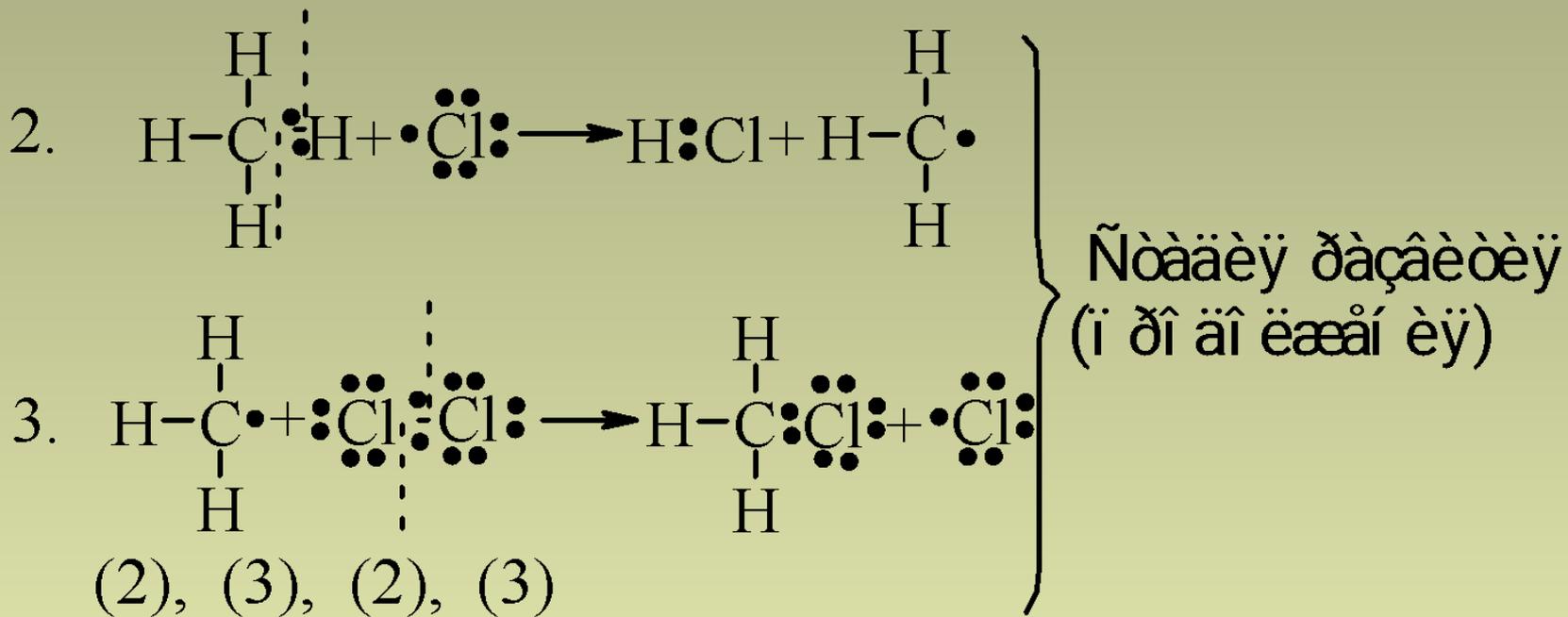


$$\Delta H = 1130 \text{ кДж/моль}$$

# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование (Механизм реакции)

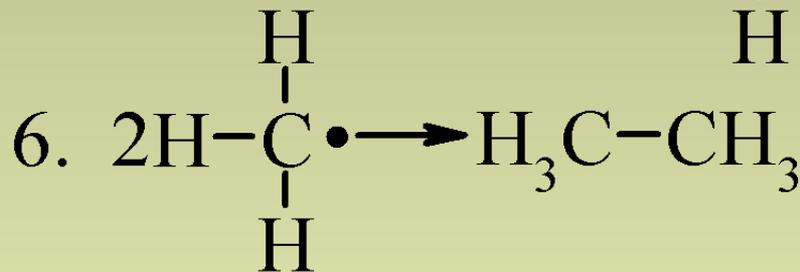
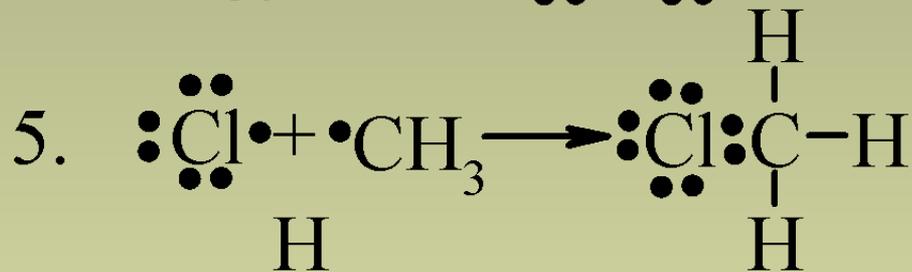
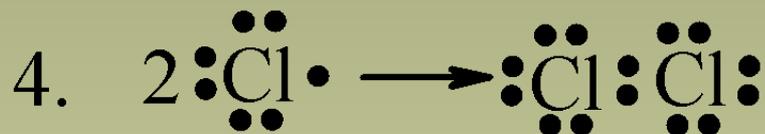
### Рост цепи



# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование (Механизм реакции)

### Обрыв цепи



Đã à ê ö è è  
î á ð û â à  
ö ã ï è

# Алканы. Химические свойства

---

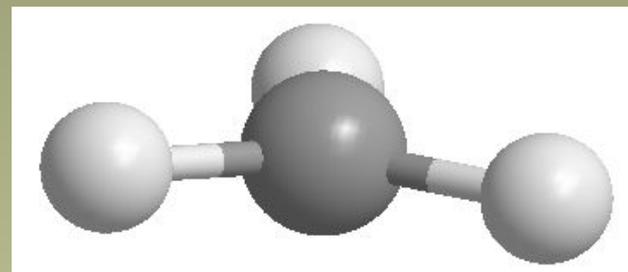
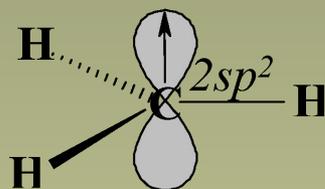
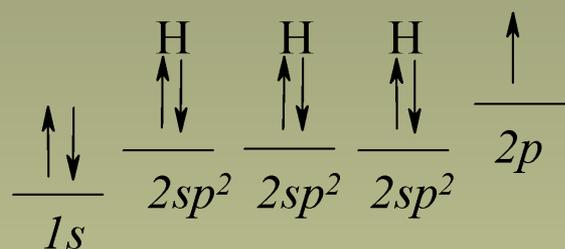
---

## Галогенирование (Механизм реакции)

Скорость цепной реакции сильно снижается в присутствии соединений, которые взаимодействуют с радикалами и превращают их в малореакционноспособные частицы. Такие вещества называют *ингибиторами*. Например, кислород действует как ингибитор. Радикал  $\text{CH}_3\text{-O-O}\cdot$  значительно менее реакционноспособен, чем радикал  $\text{H}_3\text{C}\cdot$ , и не может продолжать цепь.

# Алканы. Химические свойства

## Строение метильного радикала)



Один из электронов атома углерода оказывается неспаренным. В свободном радикале он занимает  $p$ -орбиталь. Трехвалентный углерод метильного радикала находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Три  $\sigma$ -связи располагаются в одной плоскости, перпендикулярной оси  $p(\pi)$ -орбитали, и образуют углы  $120^\circ$ .

# Алканы. Химические свойства

---

---

## Галогенирование (Механизм реакции)

1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

2. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:



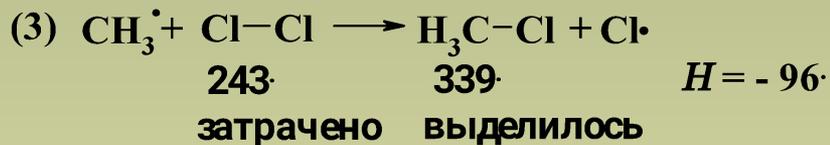
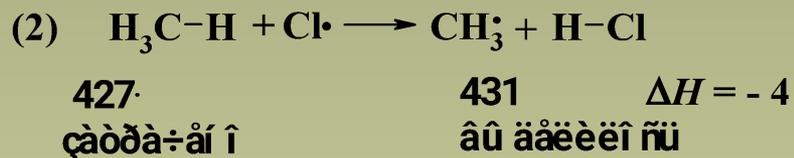
3. Галогенирование под действием фтора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

# Алканы. Химические свойства

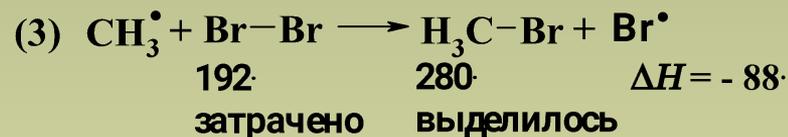
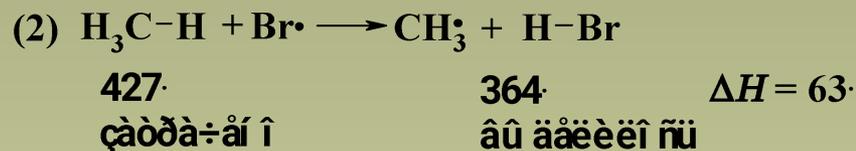
## Галогенирование (Механизм реакции)

### Изменение энергии в ходе реакции

#### Реакция хлорирования метана



#### Реакция бромирования метана



# Алканы. Химические свойства

---

## Галогенирование (Механизм реакции $S_R$ )

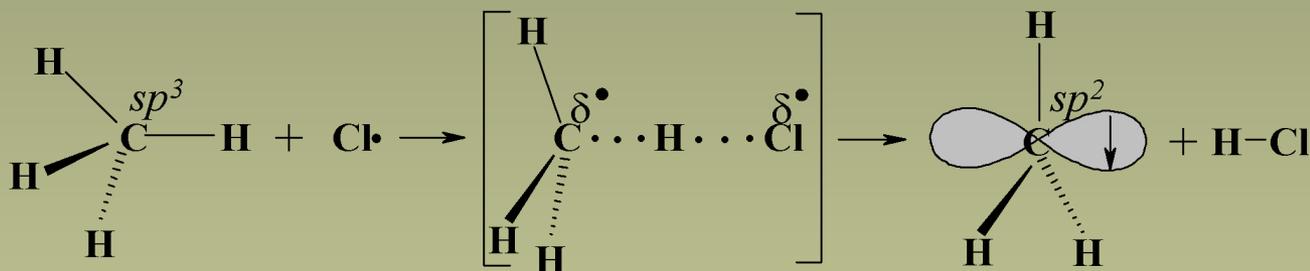
*Реакция хлорирования – обе стадии экзотермичны, бромирование – стадия 2 эндотермична, стадия 3 – экзотермична*

Экзотермические реакции сопровождаются выделением тепла.

Эндотермические реакции — химические реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты. Для эндотермических реакций изменение энтальпии и внутренней энергии имеют положительные значения ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta E > 0$ ), таким образом, продукты реакции содержат больше энергии, чем исходные компоненты.

# Алканы. Химические свойства

**Энергетическая диаграмма реакции. Связь энергии активации с экзотермичностью.**



тетраэдрический атом  
углерода

ИСХОДНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

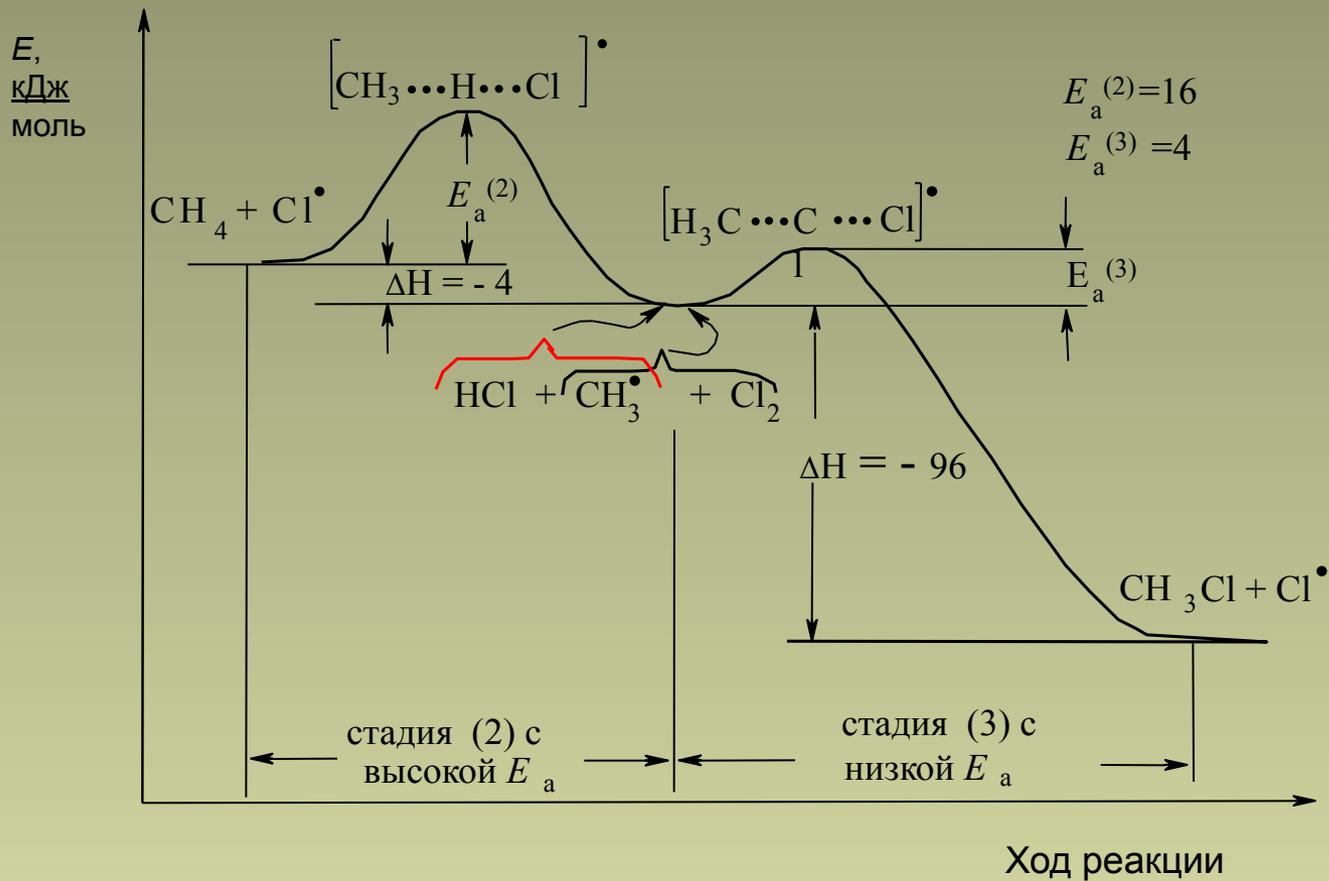
углерод становится  
почти плоским

ПЕРЕХОДНОЕ  
СОСТОЯНИЕ

Неспаренный электрон  
одновременно  
принадлежит атомам хлора и  
углерода

плоский  
метильный радикал

КОНЕЧНЫЕ  
ПРОДУКТЫ



**Энергетическая диаграмма стадий роста цепи в реакции хлорирования метана**

# Алканы. Химические свойства

---

---

## *Галогенирование (Механизм реакции $S_R$ )*

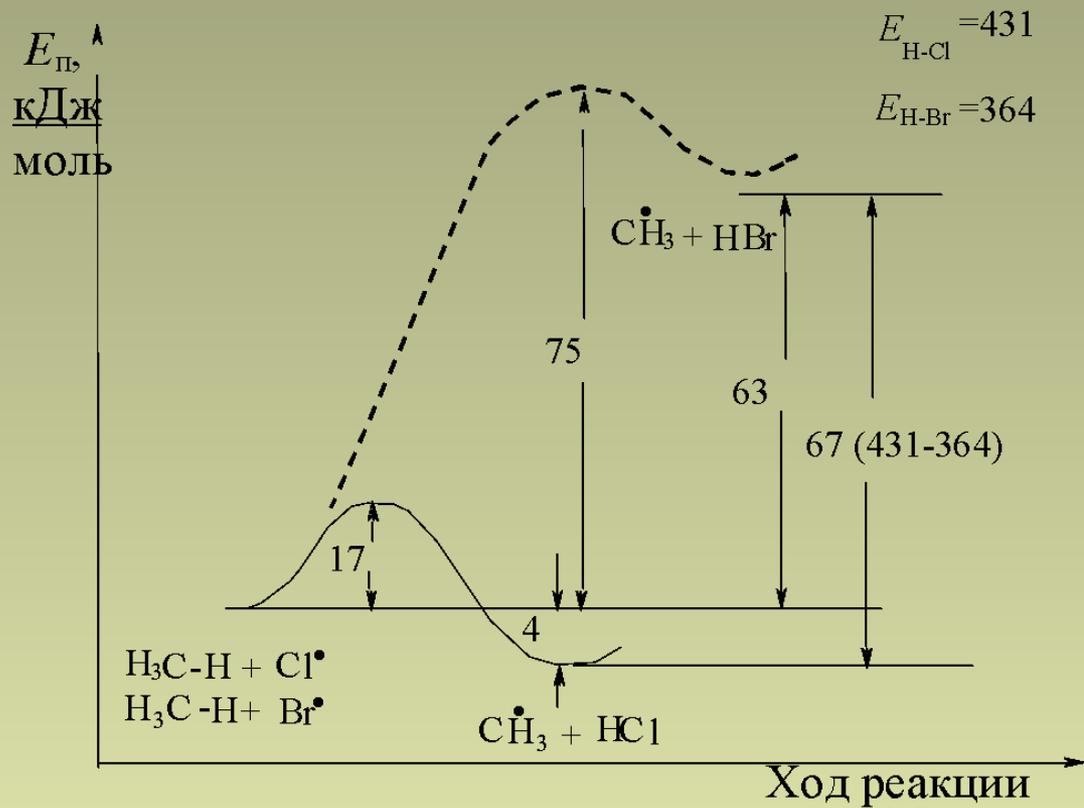
В свободнорадикальных процессах, протекающих без участия заряженных частиц, фактором, определяющим легкость протекания реакции, является различие в энергии разрываемых и образующихся связей.

Сравните энергии активации и тепловые эффекты медленных реакций в процессах хлорирования и бромирования.

*В свободнорадикальных реакциях углеводородов энергия активации уменьшается с увеличением экзотермичности.*

# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование (Механизм реакции)



Следовательно, различие в значениях тепловых эффектов  $\Delta H$  обусловлено различием в энергиях связей галоген-водород. Реакционная способность галогена по отношению к метану зависит от энергии связи галоген-водород.

# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование

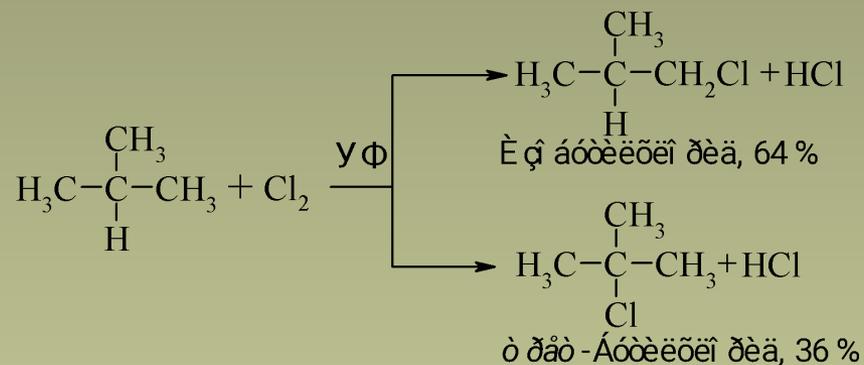
Зависимость реакционной способности галогенов от энергии связи Н–Hal

Энергия связи Н–Hal, кДж/моль	Н–F 560	Н–Cl 431	Н–Br 364	Н–I 297
Реакционная способность	F <sub>2</sub> >	Cl <sub>2</sub> >	Br <sub>2</sub> >	I <sub>2</sub> не реагирует

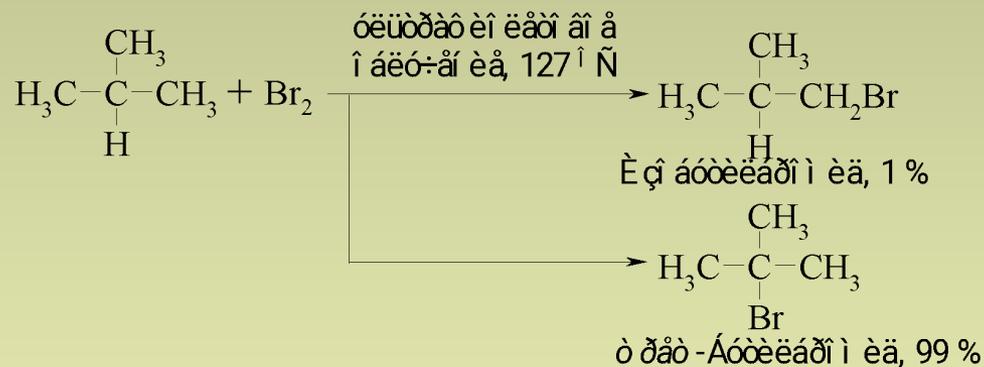
# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование высших алканов

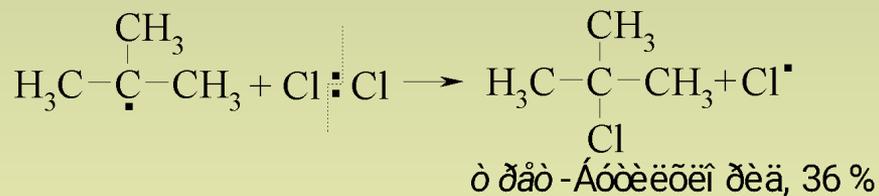
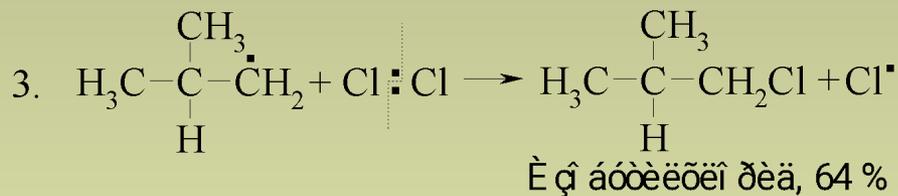
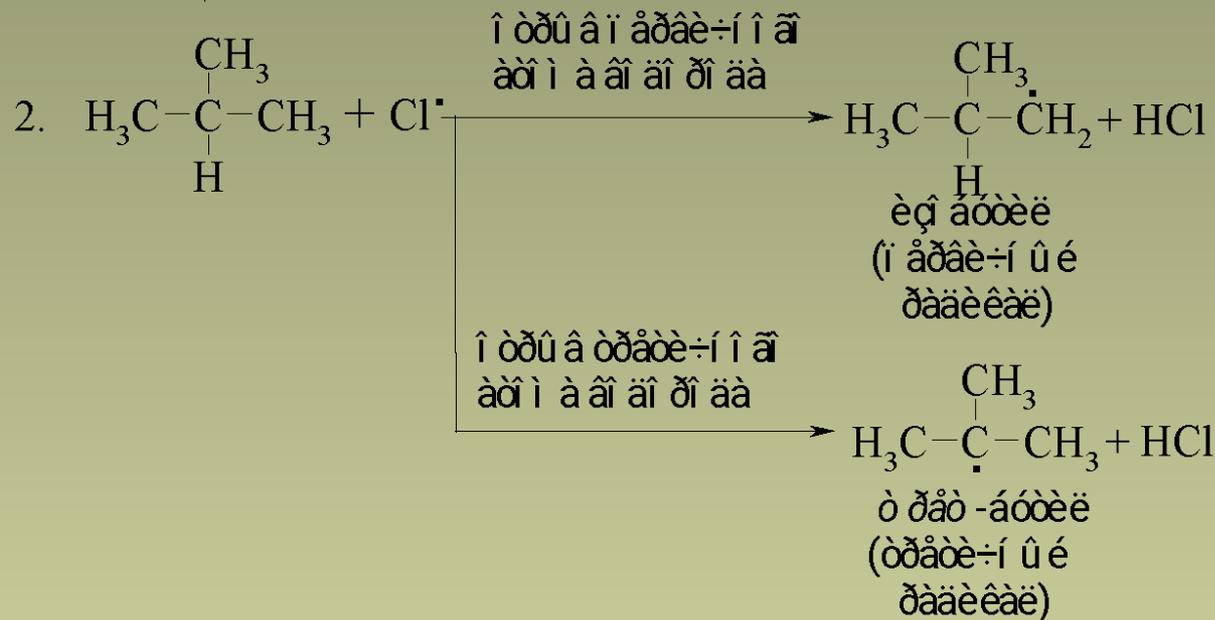
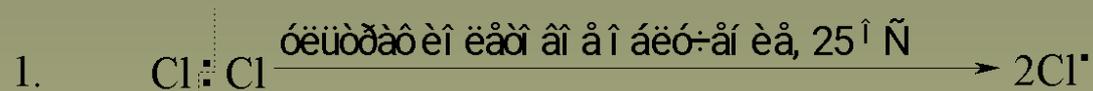
### Хлорирование *изо*-бутана



### Бромирование *изо*-бутана

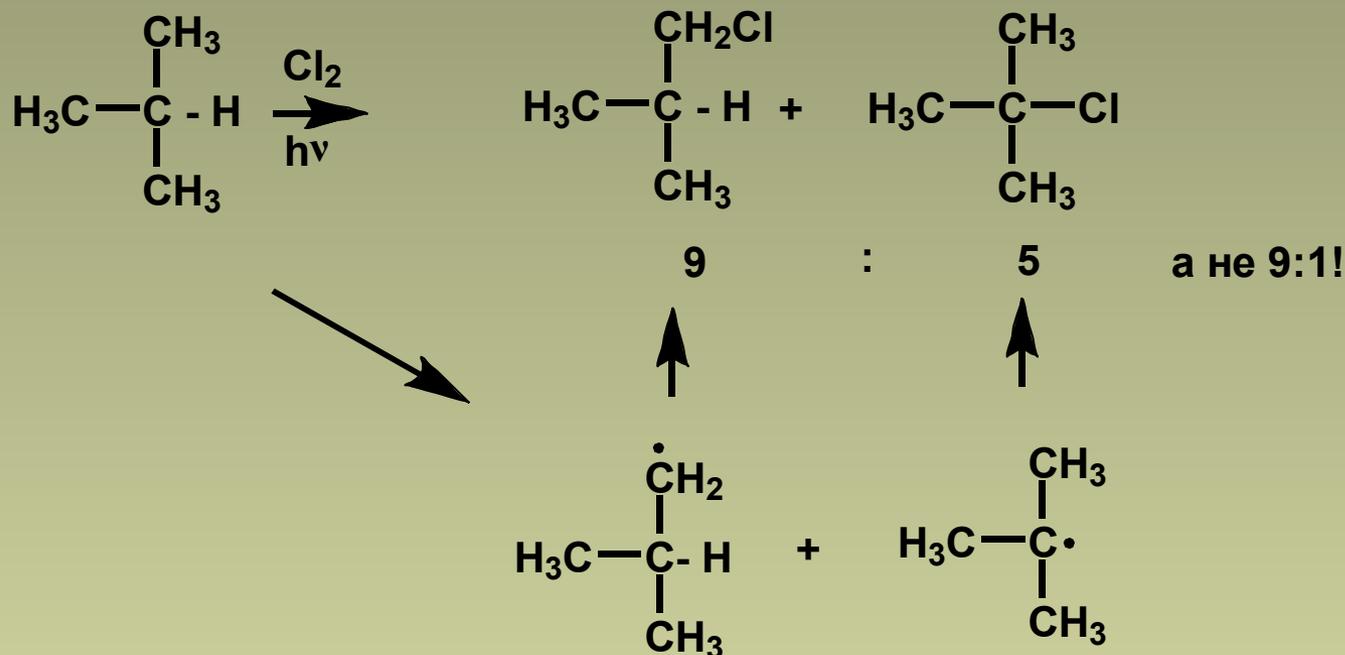


## Механизм реакции ( $S_R$ ) хлорирования изо-бутана



# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование высших алканов



Образование третичного радикала более экзотермично, чем образование первичного, протекает с меньшей энергией активации. Это связано с меньшей затратой энергии на разрыв третичной связи С–Н по сравнению с первичной связью С–Н.

# Алканы. Химические свойства

## Галогенирование высших алканов

**Ряд легкости образования радикалов:  
третичный > вторичный > первичный >  $\text{H}_3\text{C}^\cdot$**



**Образование третичного радикала более экзотермично, протекает с меньшей энергией активации, меньше затрачивается энергии на разрыв третичной связи**

# Алканы. Химические свойства

## Энергии разрыва связей С–Н в алканах

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
$\text{H}_3\text{C} - \text{H}$	427
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ первичная	406
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{C} \end{array}$ вторичная	393
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{C} \end{array}$ третичная	381

# Алканы. Химические свойства

---

---

## Галогенирование высших алканов

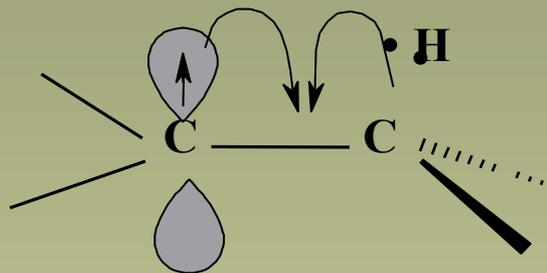
Ряд устойчивости радикалов:  
третичный > вторичный > первичный >  $\text{CH}_3\cdot$ .

Чем устойчивее радикал, тем легче он образуется.

Региоселективными называются такие реакции, в ходе которых различные положения в молекуле подвергаются химическим превращениям с различными скоростями.

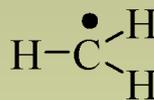
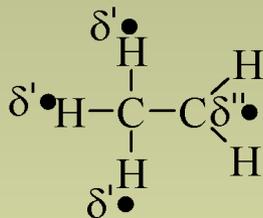
# Алканы. Химические свойства

## Причина различной устойчивости радикалов



Связь  $\alpha$ -C–H частично "распарена", на атоме водорода появляется частичный неспаренный электрон

Чем больше возможность для распределения неспаренного электрона, тем более устойчив радикал.



í añi àðáí í û é  
 ýëâèòðí í  
 äâëî èàèèèç âàí

í añi àðáí í û é  
 ýëâèòðí í  
 ëî èàèèèç âàí

$$E_{C-H} - E_{C-H} = 427 - 406 = 21 \text{ кДж/моль}$$

# Алканы. Химические свойства

---

## *Галогенирование высших алканов*

Во всех случаях, когда в молекуле присутствует «нештатное» количество электронов: радикал, катион, анион – молекула тем более устойчива, чем в большей степени эта «нештатность» распределена (делокализирована)!

# Алканы. Химические свойства

## Селективность в реакциях хлорирования и бромирования

Энергия активации медленной стадии реакции ( $S_R$ )  $RH + X\cdot \rightarrow R\cdot + HX$

R•	$E_a$ , кДж/моль	
	X = Cl	X = Br
CH <sub>3</sub> •	16	75
Первичный	4	54
Вторичный	2	42
Третичный	1	31

*Чем меньше реакционная способность реагента, тем больше его избирательность (селективность).*

# Алканы. Химические свойства

---

**Увеличение устойчивости радикала приводит к снижению величины энергии активации и, как следствие, к увеличению скорости реакции!**

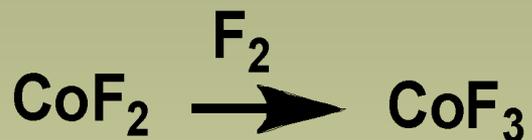
Реакционная способность первичной, вторичной, третичной связей С–Н в алканах:

**в реакции хлорирования 1: 3,8 : 5,0 (25 °С)**

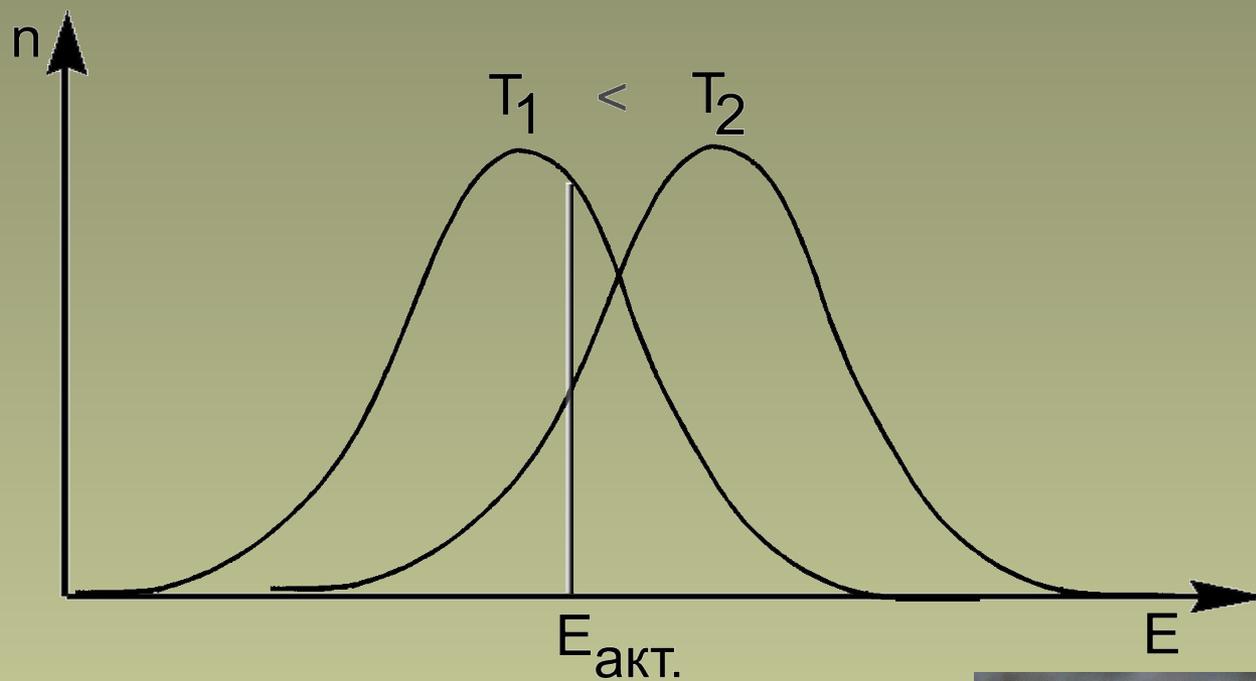
**в реакции бромирования 1 : 82 : 1600 (127 °С)**

При температуре около 300 °С соотношение скоростей реакций различных С–Н связей с хлором приближается к 1:1:1, т.е. состав продуктов монохлорирования будет соответствовать статистическому распределению.)

Иодирование алканов не происходит,  
при фторировании алканов происходит разрыв всех связей C-C

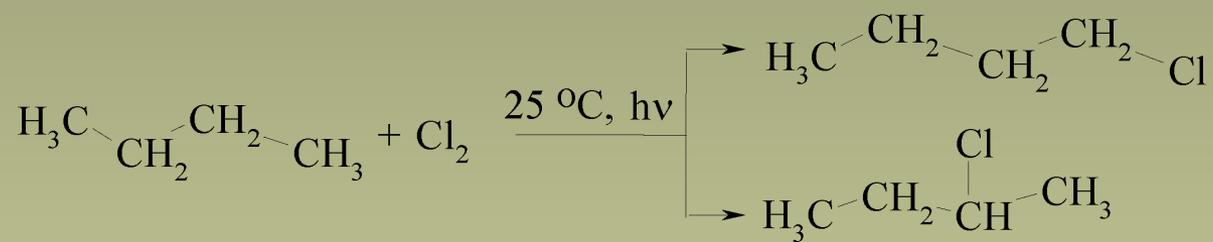


Снижение температуры повышает селективность реакции



# Алканы. Химические свойства

Пример расчета состава продуктов хлорирования *n*-бутана.

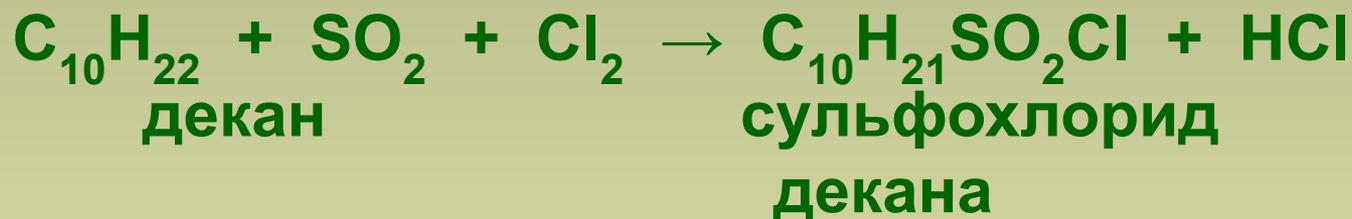
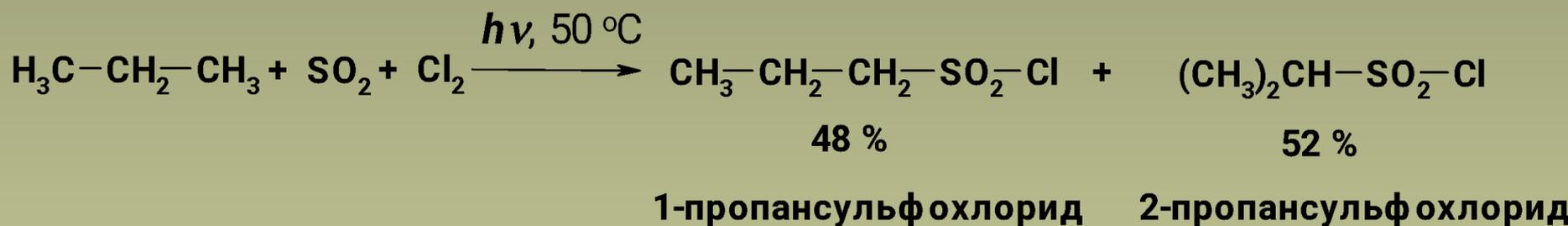


Общая активность шести первичных связей С–Н молекулы бутана равна

$6 \times 1 = 6$ , а четырех вторичных связей  $4 \times 3,8 = 15,2$ . Активность всех химических связей  $6 + 15,2 = 21,2$  - принимается за 100 %. Массовая доля 1-хлорбутана в продуктах реакции составляет  $(6:21,2) \times 100 = 28,3 \%$ , остальные  $(15,2:21,2) \times 100 = 71,7 \%$  приходятся на долю 2-хлорбутана.

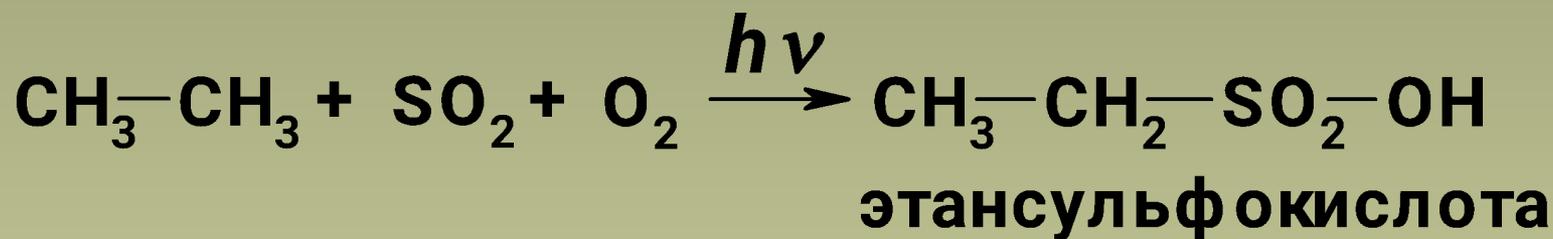
# Алканы. Химические свойства

## Сульфохлорирование



# Алканы. Химические свойства

## Сульфоокисление



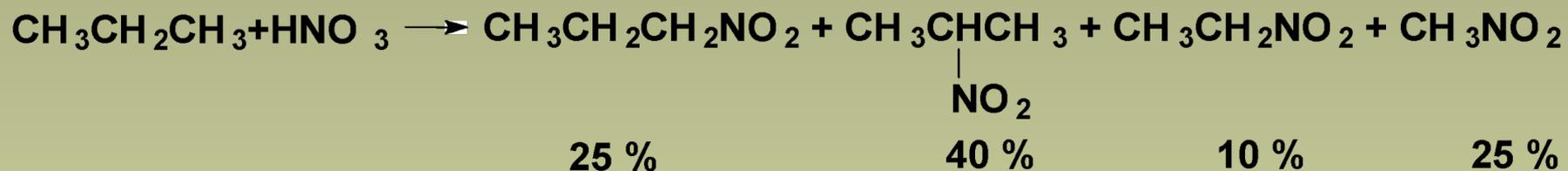
В реакциях сульфоокисления и сульфохлорирования замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углероде из-за пространственных затруднений для подхода реагента с большим объемом.

# Алканы. Химические свойства

## Нитрование

Жидкофазное нитрование: 10-20%-ная  $\text{HNO}_3$ ,  $150^\circ\text{C}$  (М.И.Коновалов, 1888г.)

Парофазное нитрование:  $\text{HNO}_3$ (конц.),  $420-430^\circ\text{C}$  (Хесс, 1936г.)



## Реакция М.И. Коновалова

# Алканы. Химические свойства

---

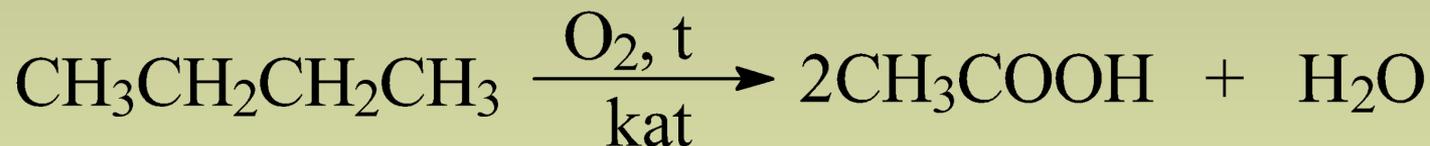


**Коновалов  
Михаил Иванович**

**1858 - 1906**

# Алканы. Химические свойства

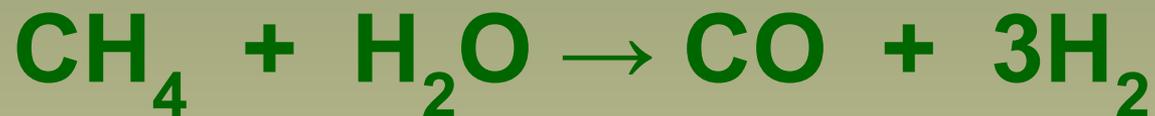
## Окисление



# Алканы. Химические свойства

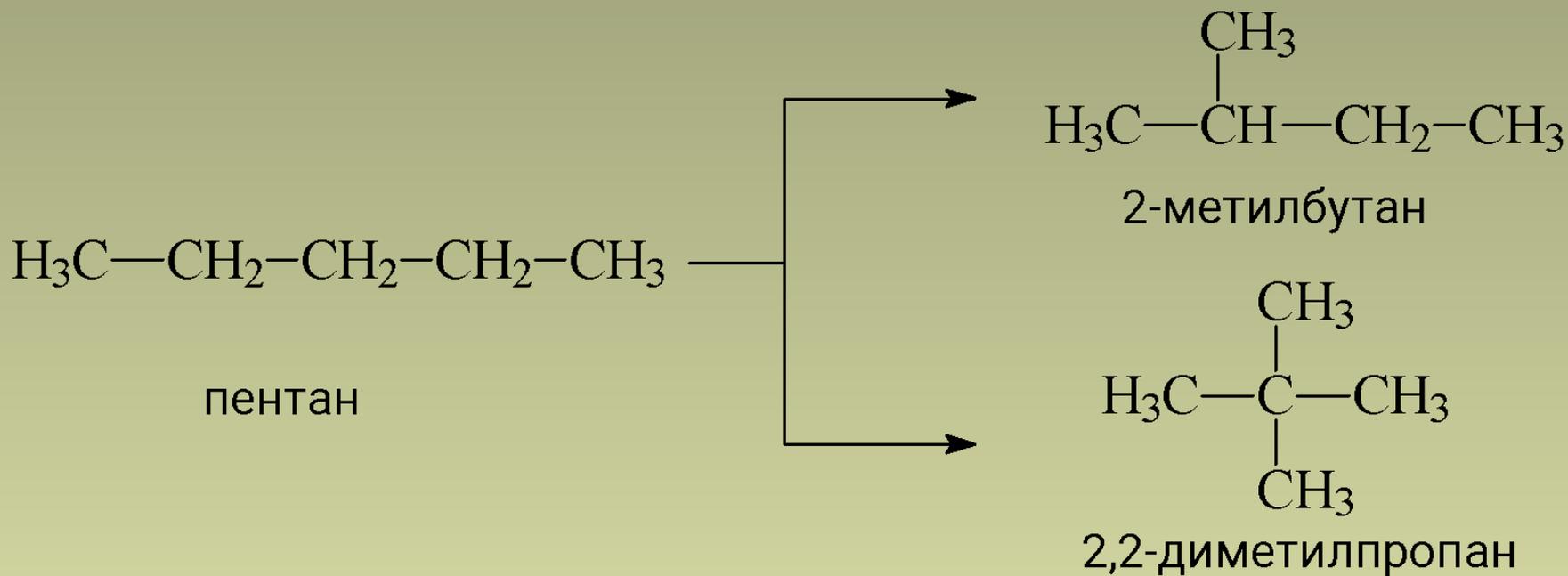
---

## Окисление



# Алканы. Химические свойства

## Изомеризация



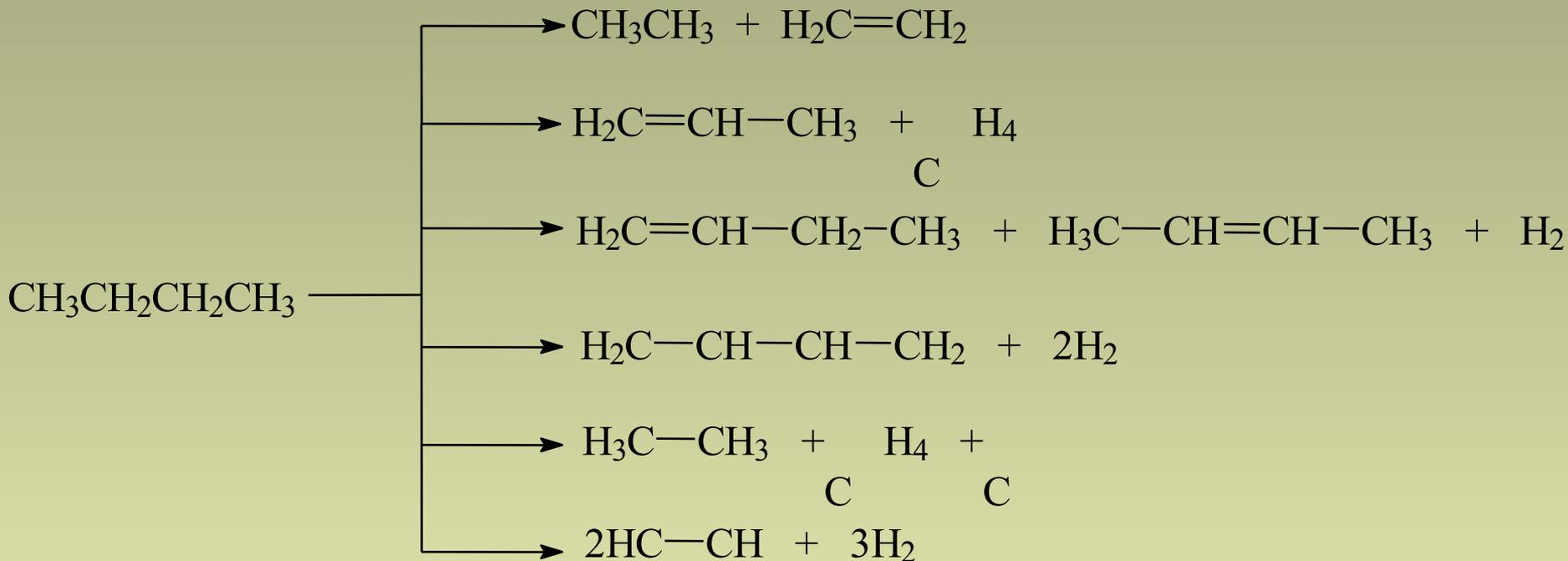
# Алканы. Химические свойства

## Термическое разложение (Крекинг)

Температура – 470—650°C;

Давление – 7 МПа

В.Г. Шухов (1891)



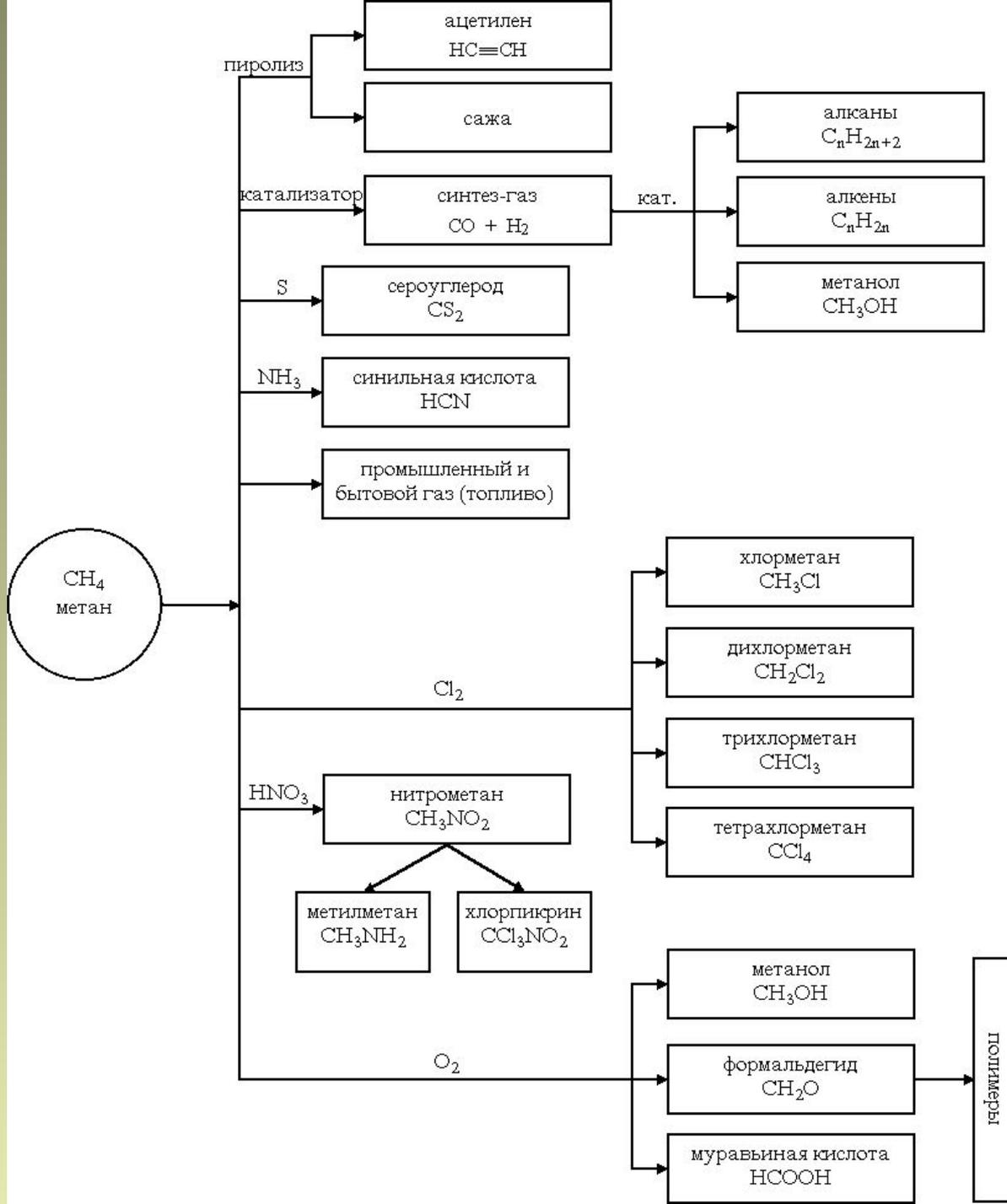
# Алканы. Химические свойства

---

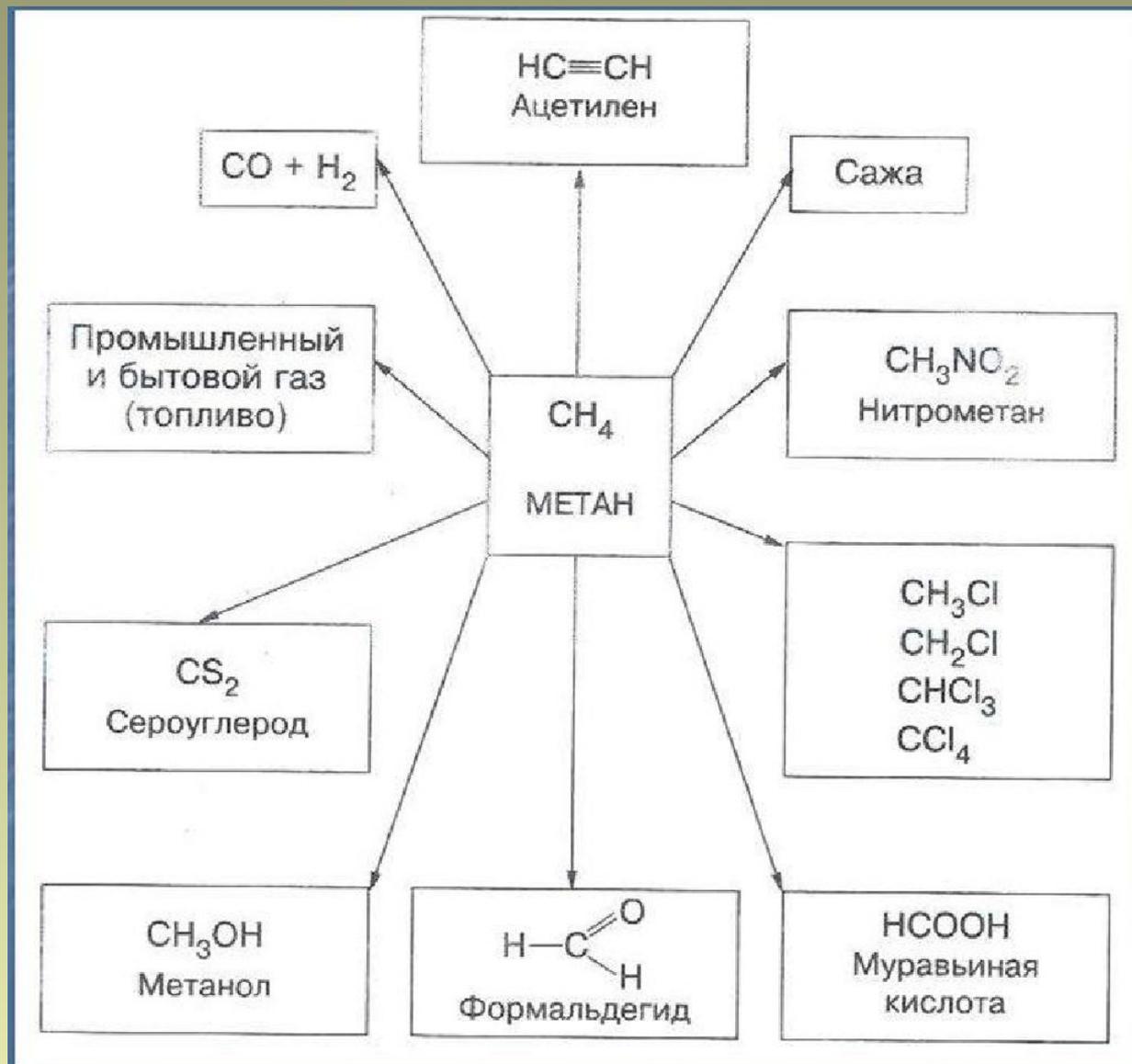
## *Каталитический крекинг*

Катализаторы –  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , алюмосиликаты;  
Температура – 470—500°C;  
Давление 0,01—0,1 МПа

## *Пиролиз и риформинг*



# Алканы. Применение



# *ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКАНОВ*



Алканы являются главным источником органического химического сырья для промышленности.

## **Парафин** (смесь твердых

**углеводородов C19-C35) - белая  
твердая масса без запаха и вкуса (tпл=  
50-70°C) - применяется для  
изготовления свечей, пропитки  
спичек и упаковочной бумаги, для  
тепловых процедур в медицине и т.д.**

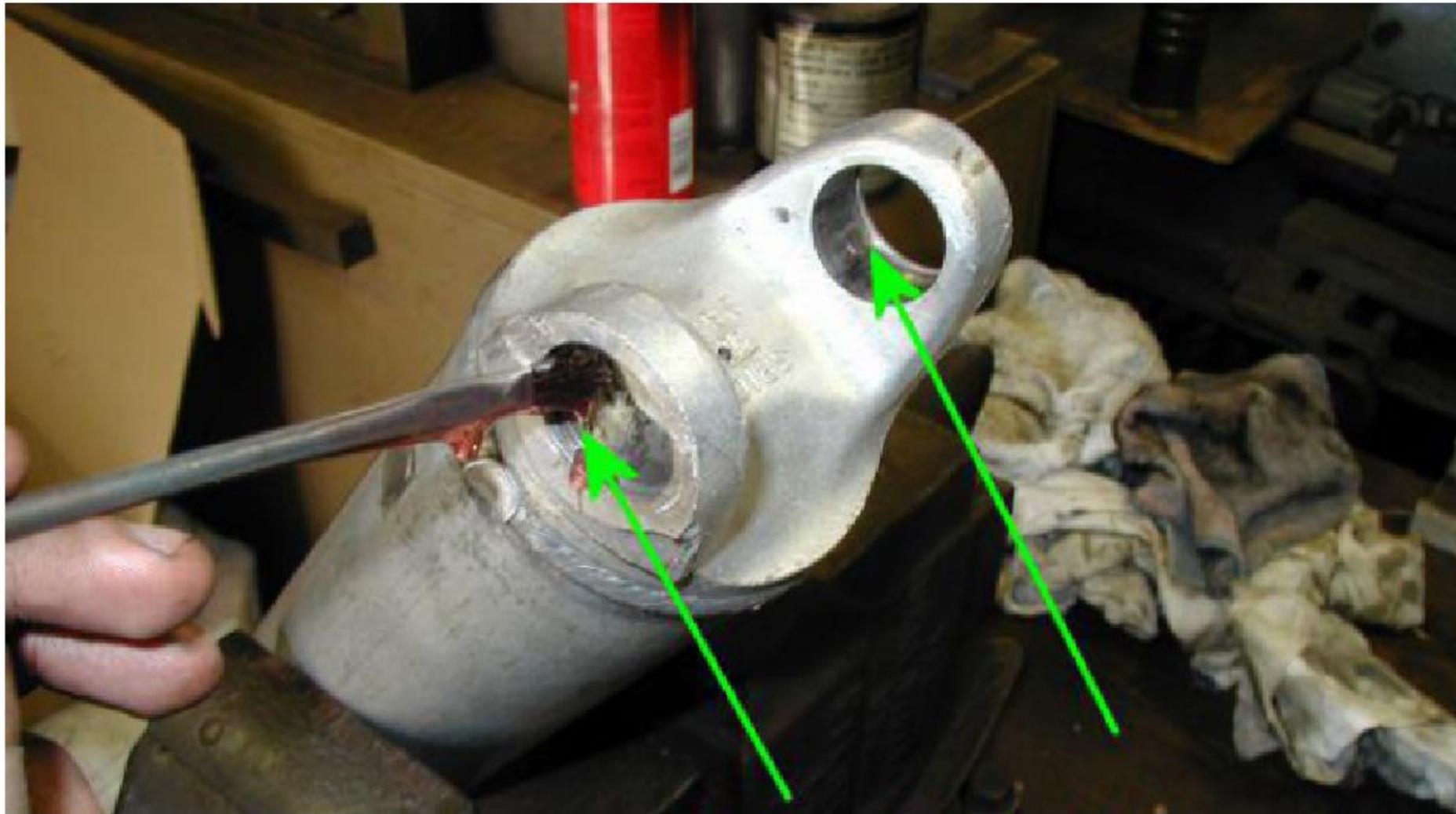


**Парафин нетоксичен и  
широко применяется в пищевой  
промышленности для пропитки тары  
и упаковочных материалов  
(например, пакетов для молока), при  
производстве жевательных резинок.**

Смесь изомерных пентанов и гексанов называется петролевым эфиром и применяется в качестве растворителя. Циклогексан также широко применяется в качестве растворителя и для синтеза полимеров (капрон, нейлон).



# ***Высшие алканы входят в состав смазочных масел***



# Циклопропан используется для наркоза



# Метан: производство шин, краски

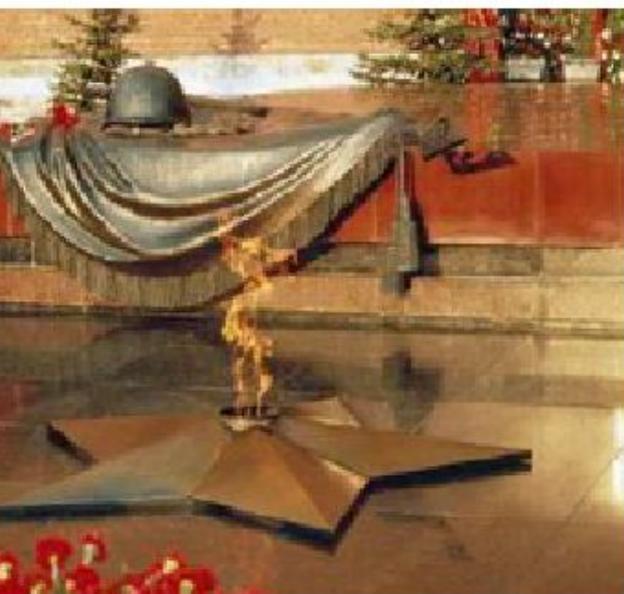


*Соединения алканов  
применяются в  
качестве хладагентов  
в домашних  
холодильниках*





# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКАНОВ



В народном  
хозяйстве алканы  
являются  
**основным**  
**энергетическим**  
ресурсом .

