

Органическая химия
Лекция №6
АЛКАНЫ
Химические свойства.
Применение

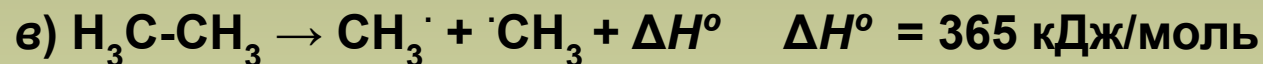
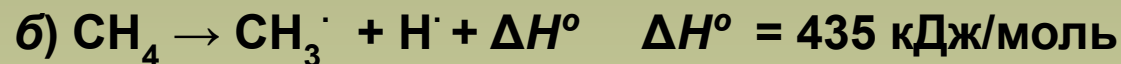
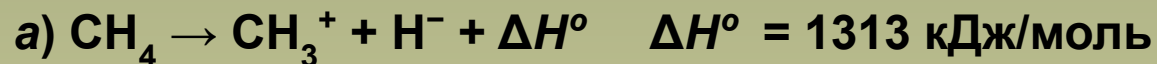


Лаврова О.М.

Алканы. Химические свойства

Алканы – малополярные и слабополяризуемые соединения

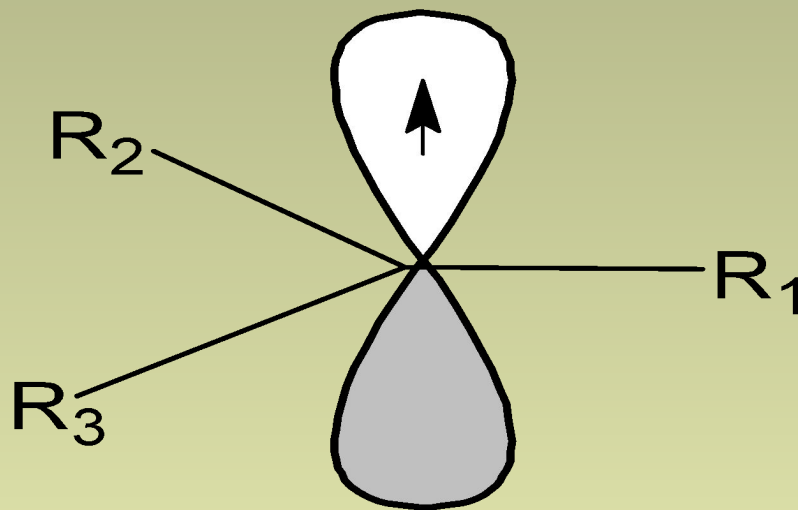
Гетеролитический (а) и гомолитический (б) разрыв связей С–Н в метане:

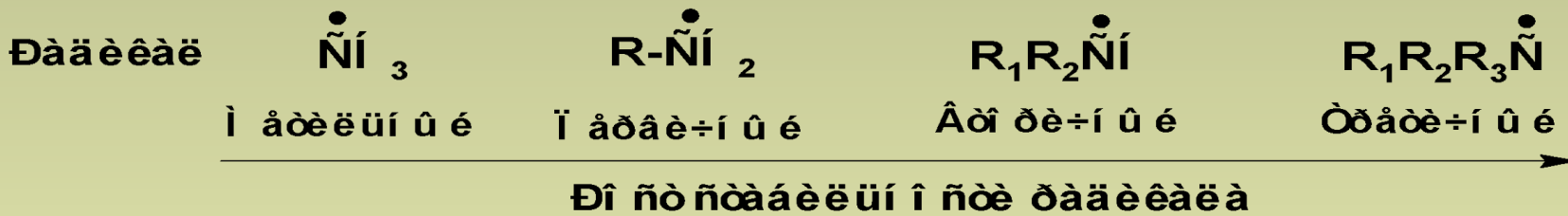
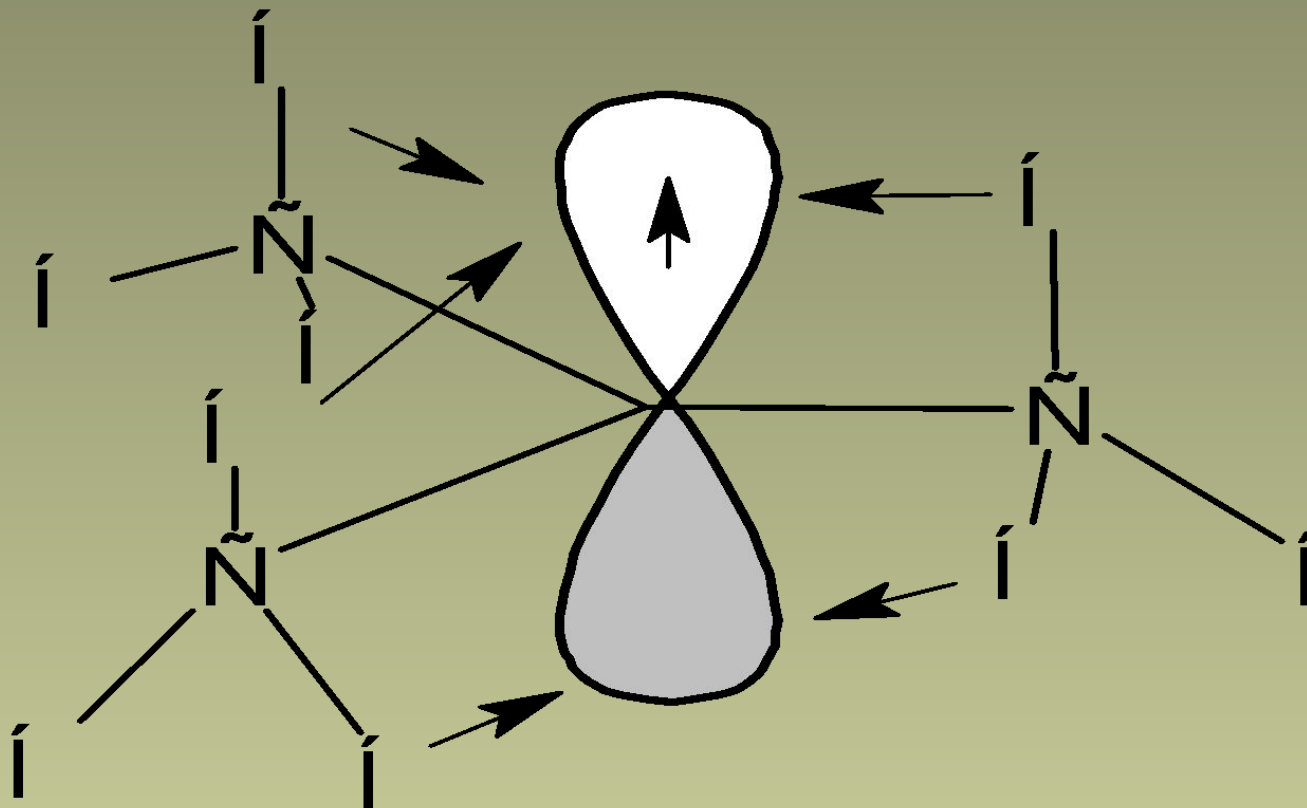


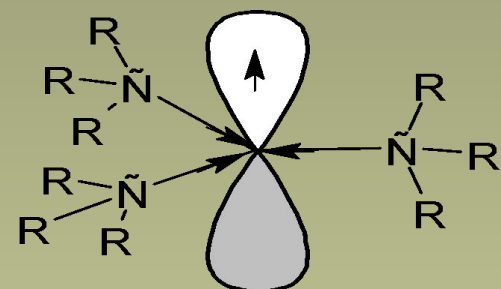
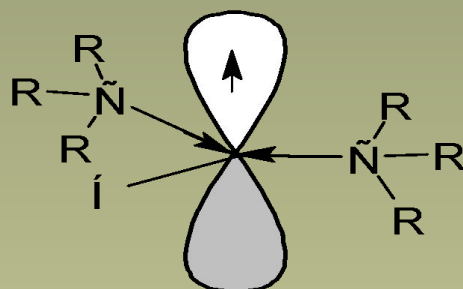
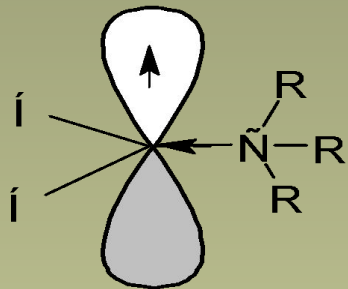
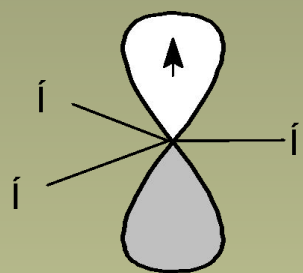
Характерными реакциями алканов является свободнорадикальное замещение S_R незаряженного атома водорода при действии незаряженных свободнорадикальных реагентов: атомов хлора и брома при галогенировании, $\text{NO}_2\cdot$ при нитровании и т.д.

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**

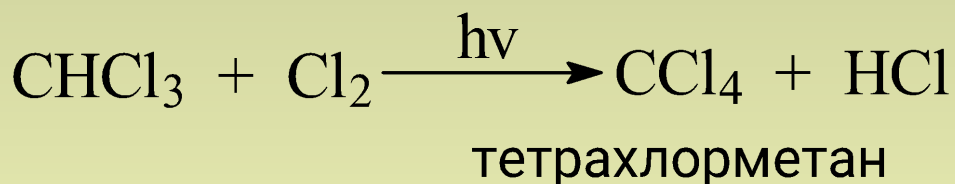
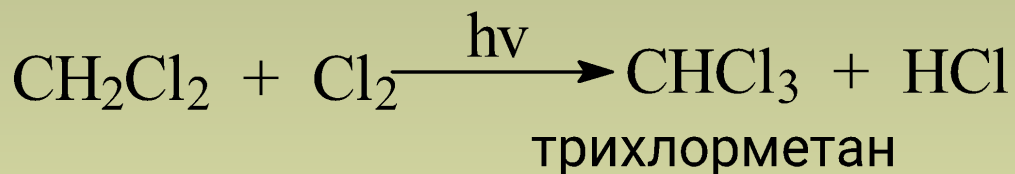
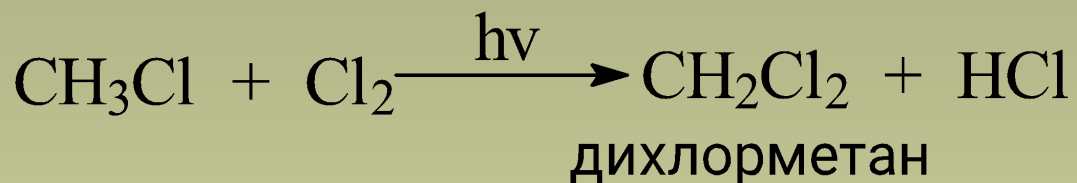
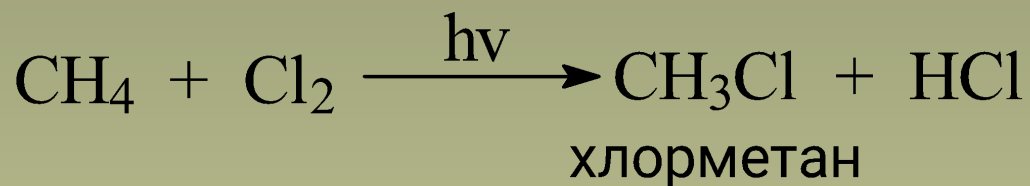






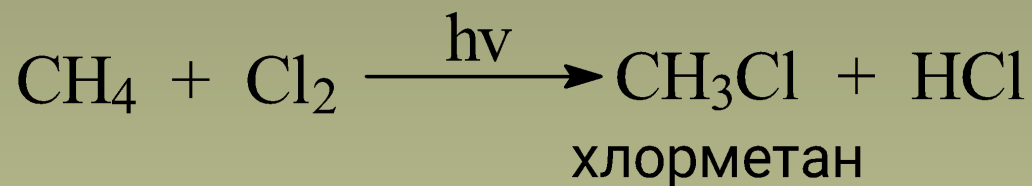
Алканы. Химические свойства

Галогенирование



Алканы. Химические свойства

Галогенирование

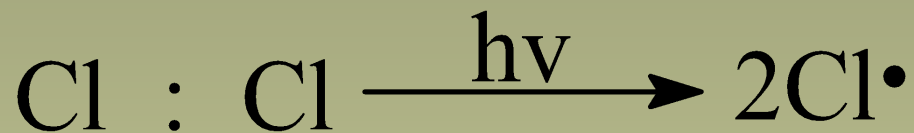


Рассмотрим механизм хлорирования метана

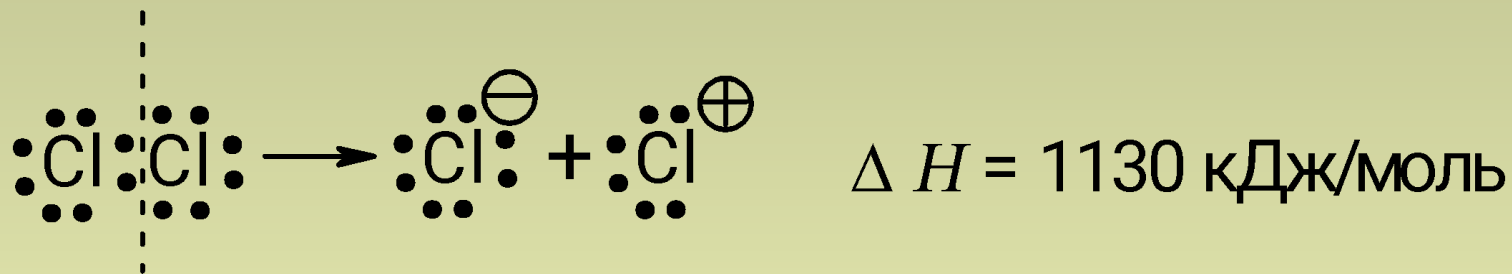
Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

Иницирование



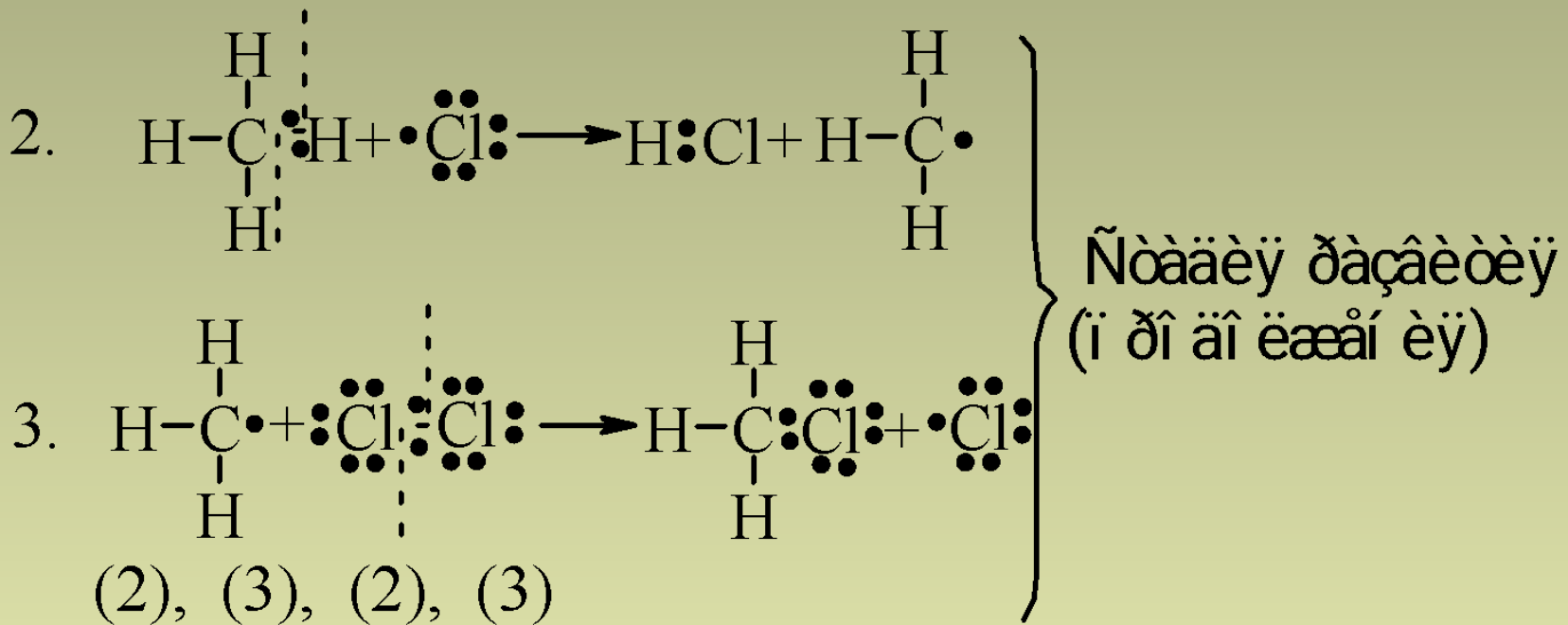
Нóàäèÿ èí èöèèďî âàí èÿ
(çàďî æäâí èÿ) öâí è,
 $\Delta H = 243 \text{ кДж/моль}$



Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

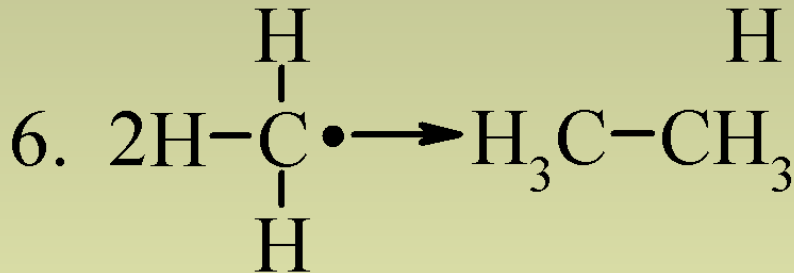
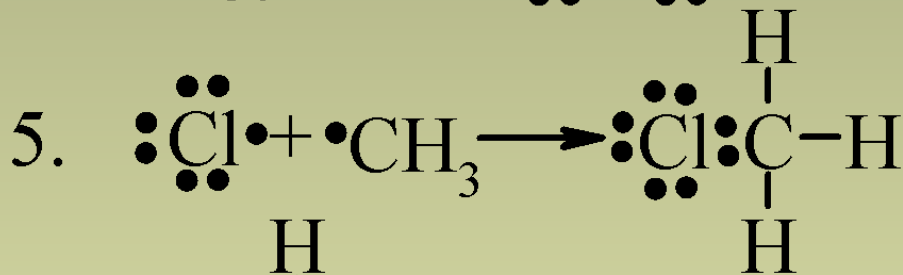
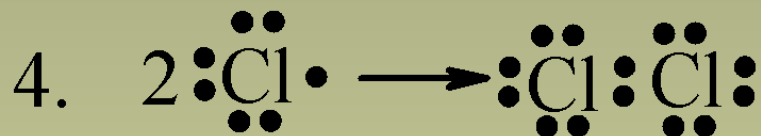
Рост цепи



Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

Обрыв цепи



Đã à ê ö è è
î á ð û â à
ö ã ï è

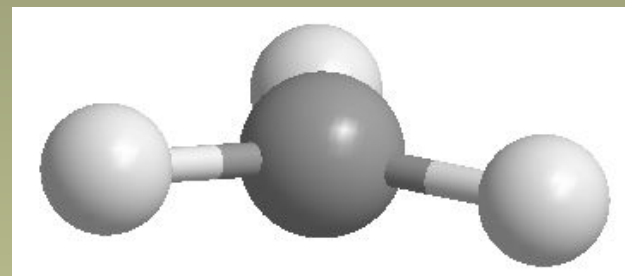
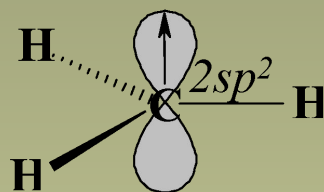
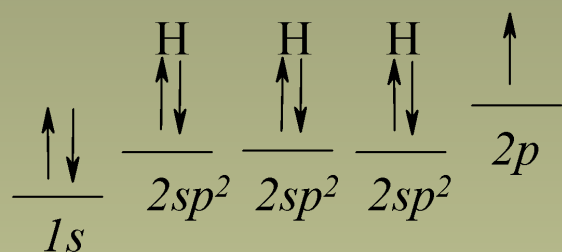
Алканы. Химические свойства

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 σ -связи располагаются в одной плоскости, перпендикулярной оси $p(\pi)$ -орбитали, и образуют углы 120° .

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:



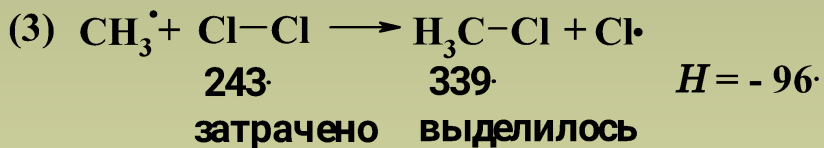
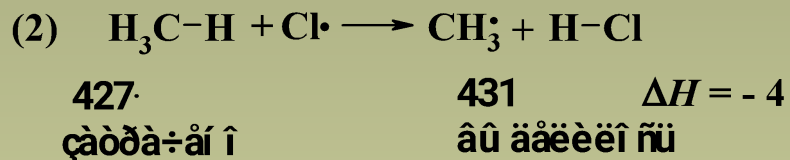
3. Галогенирование под действием фтора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

Алканы. Химические свойства

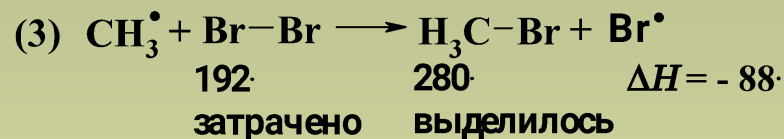
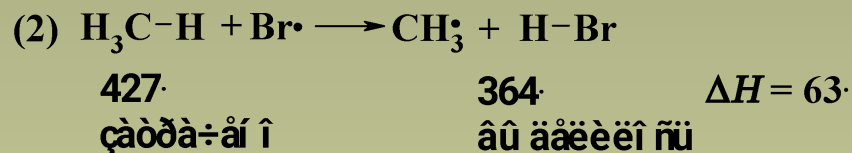
Галогенирование (Механизм реакции)

Изменение энергии в ходе реакции

Реакция хлорирования метана



Реакция бромирования метана



Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции S_R)

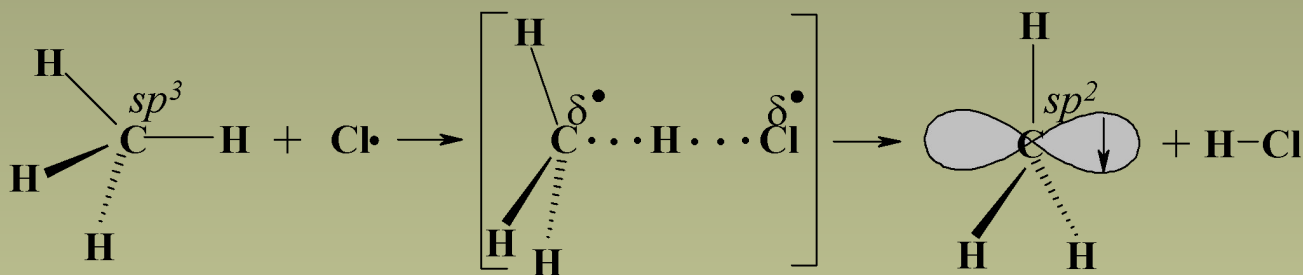
Реакция хлорирования – обе стадии экзотермичны, бромирование – стадия 2 эндотермична, стадия 3 – экзотермична

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

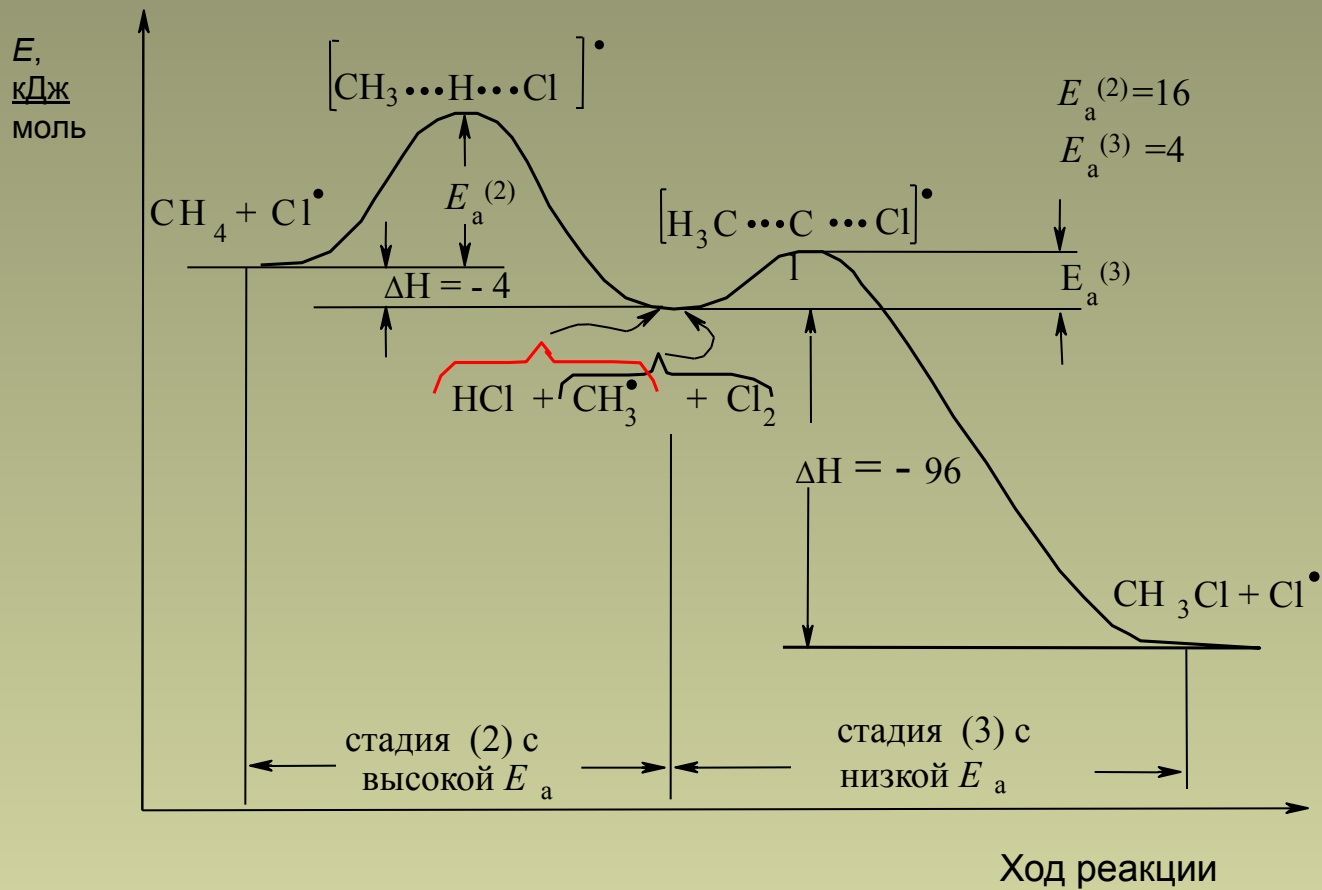
углерод становится
почти плоским

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)

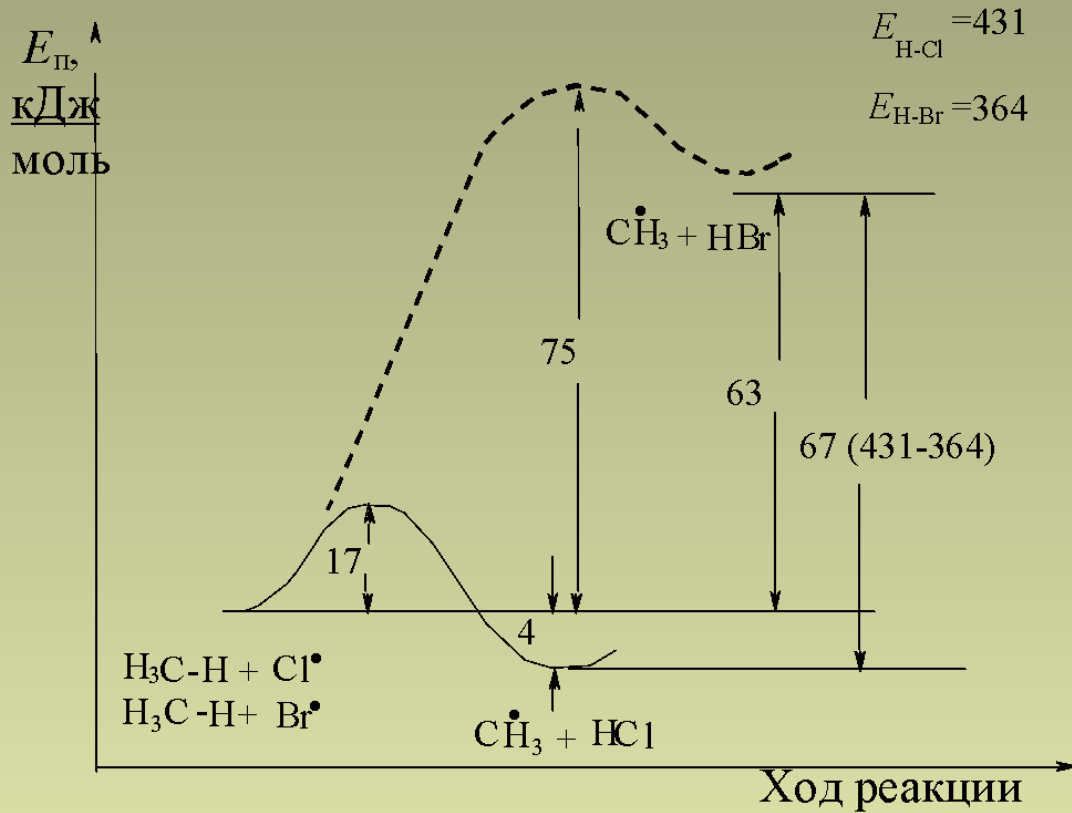
В свободнорадикальных процессах, протекающих без участия заряженных частиц, фактором, определяющим легкость протекания реакции, является различие в энергии разрываемых и образующихся связей.

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 ΔH обусловлено различием в энергиях связей галоген-водород. Реакционная способность галогена по отношению к метану зависит от энергии связи галоген-водород.

Алканы. Химические свойства

Галогенирование

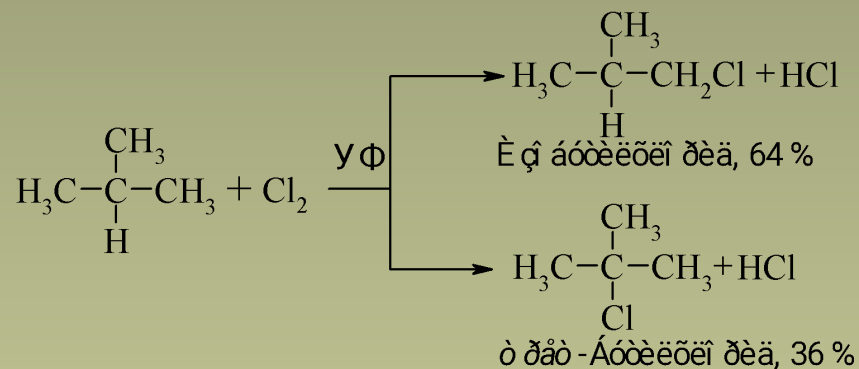
Зависимость реакционной способности галогенов от энергии связи Н–Hal

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

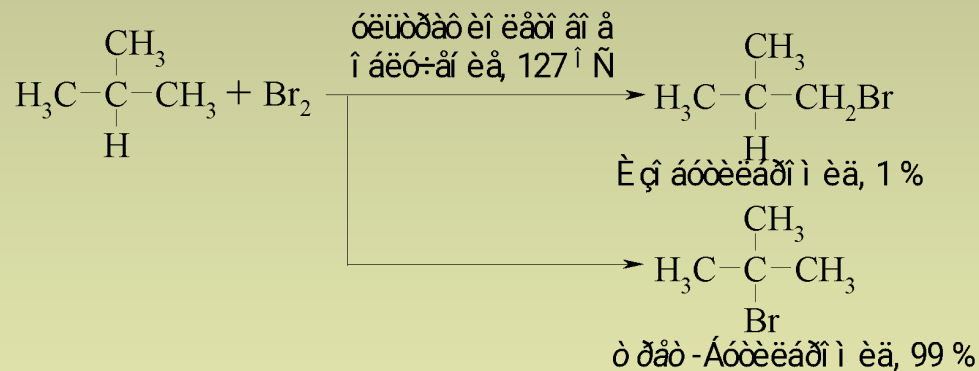
Алканы. Химические свойства

Галогенирование высших алканов

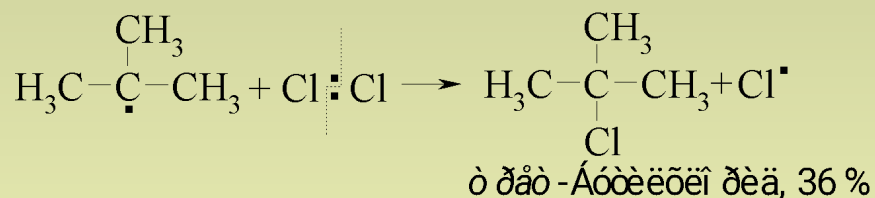
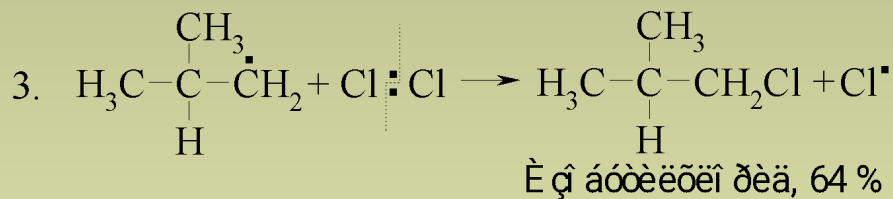
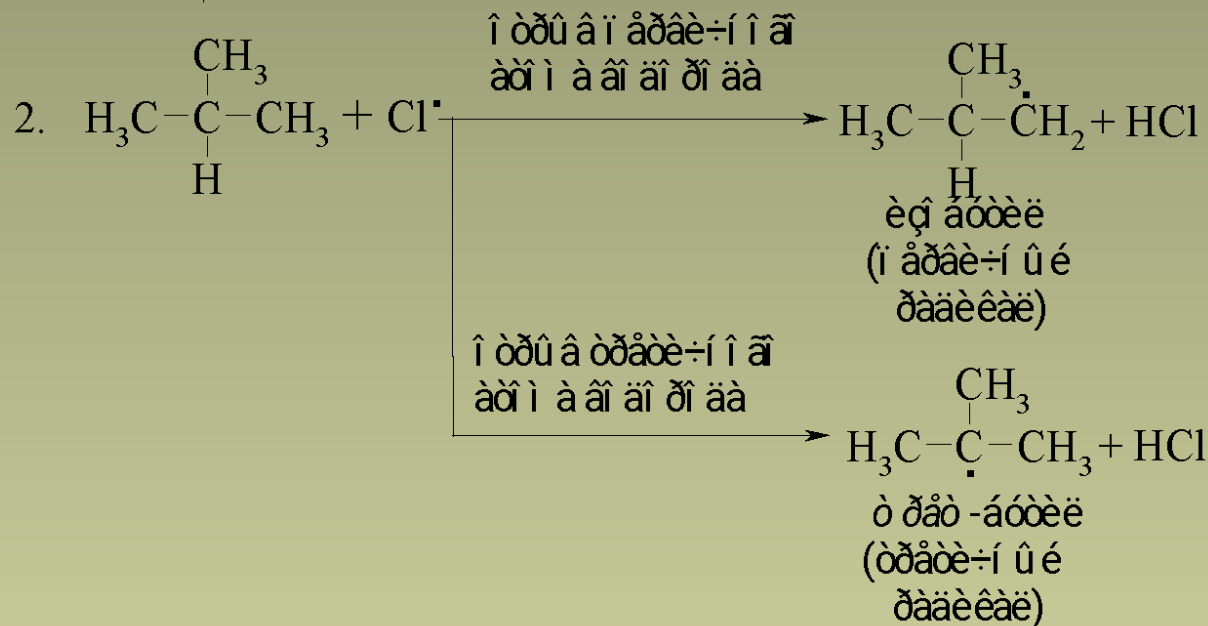
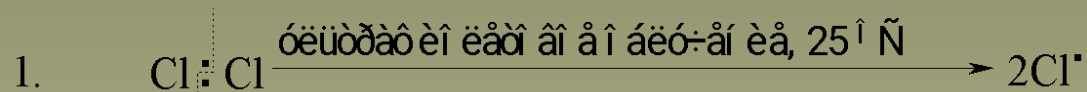
Хлорирование *изо*-бутана



Бромирование *изо*-бутана

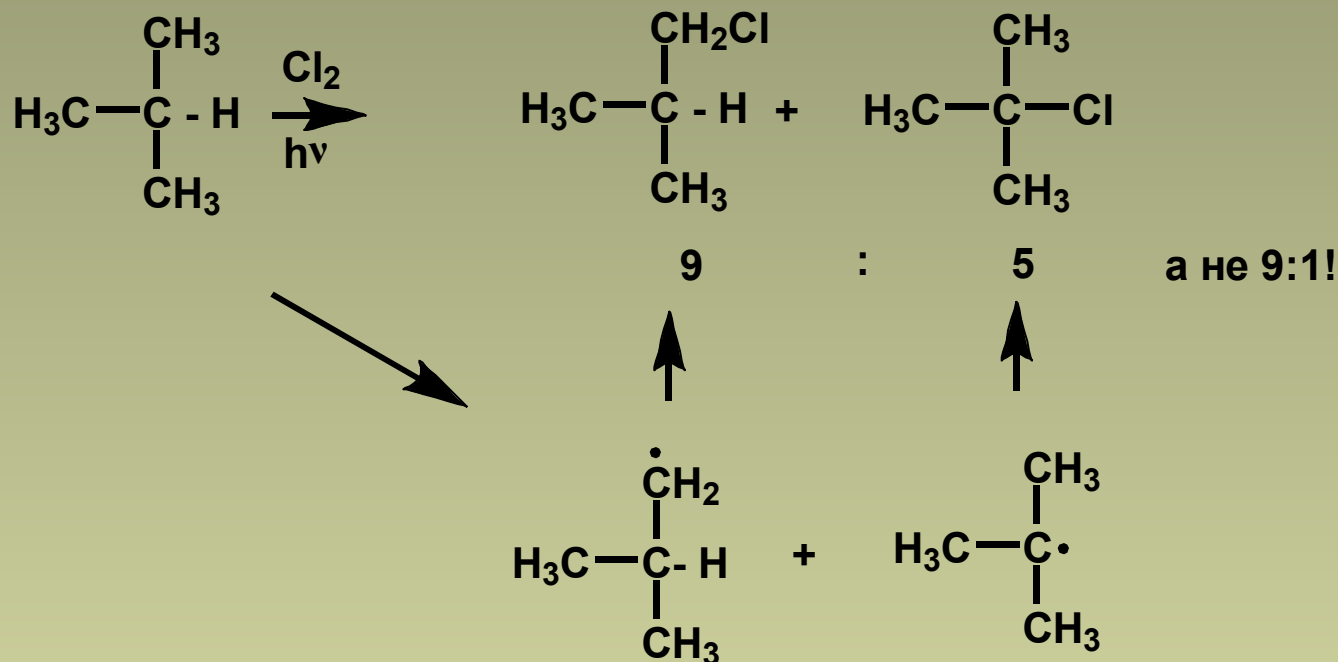


Механизм реакции (S_R) хлорирования изо-бутана



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 > H_3C^\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

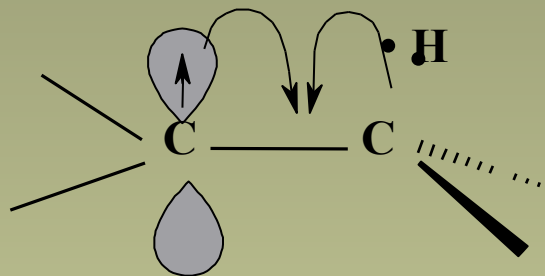
Ряд устойчивости радикалов:
третичный > вторичный > первичный > $\text{CH}_3\cdot$.

Чем устойчивее радикал, тем легче он образуется.

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

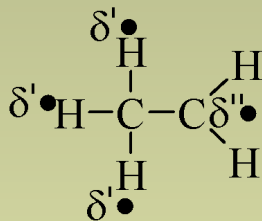
Алканы. Химические свойства

Причина различной устойчивости радикалов

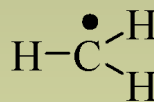


Связь α -C–H частично "распарена", на атоме водорода появляется частичный неспаренный электрон

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



í añi àðáí í û é
 ýëâèòðî í
 äâëî èàèèèç âàí



í añi àðáí í û é
 ýëâèòðî í
 ëî èàèèèç âàí

$$E_{\text{C}_2\text{H}_5} - E_{\text{C}_2\text{H}_5} = 427 - 406 = 21 \text{ кДж/моль}$$

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 ₃ •	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!

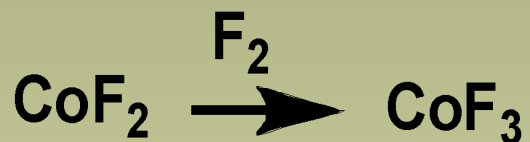
Реакционная способность первичной, вторичной, третичной связей C–H в алканах:

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

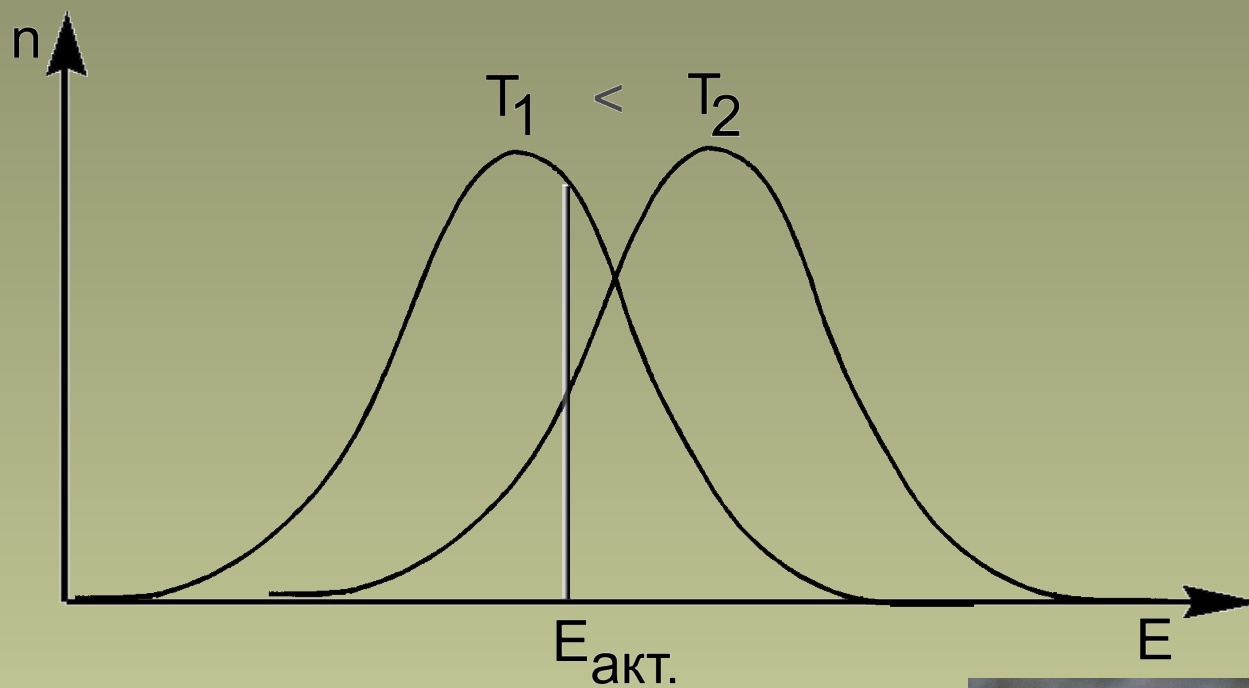
в реакции бромирования 1 : 82 : 1600 (127 °C)

При температуре около 300 °C соотношение скоростей реакций различных C–H 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

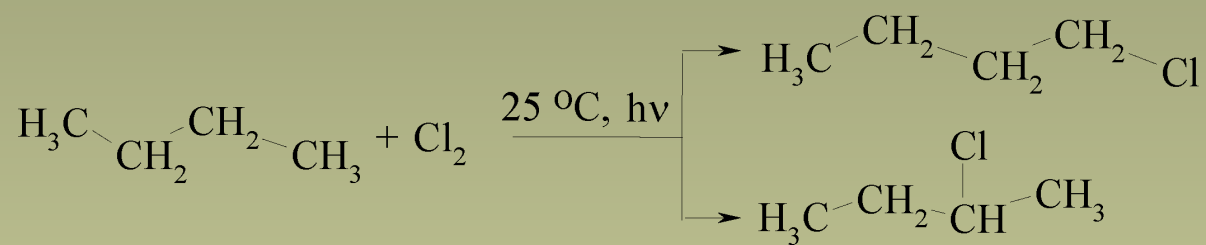


Снижение температуры повышает селективность реакции



Алканы. Химические свойства

Пример расчета состава продуктов хлорирования *n*-бутана.

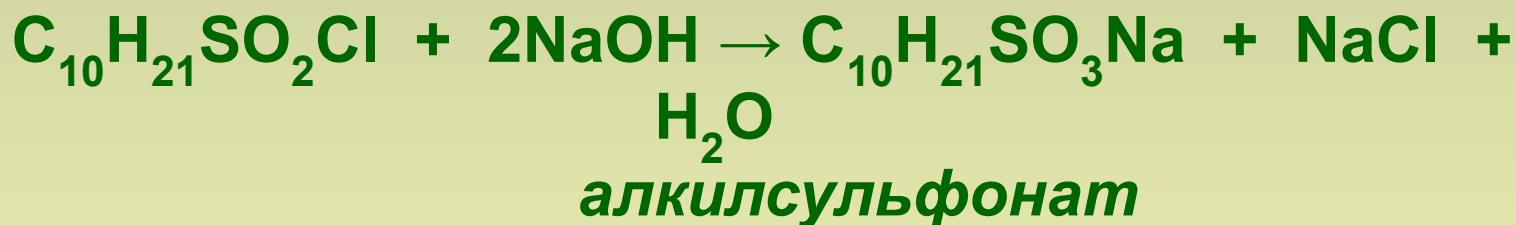
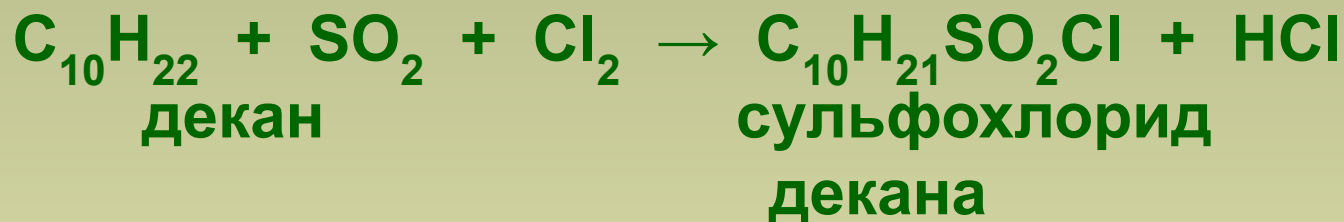
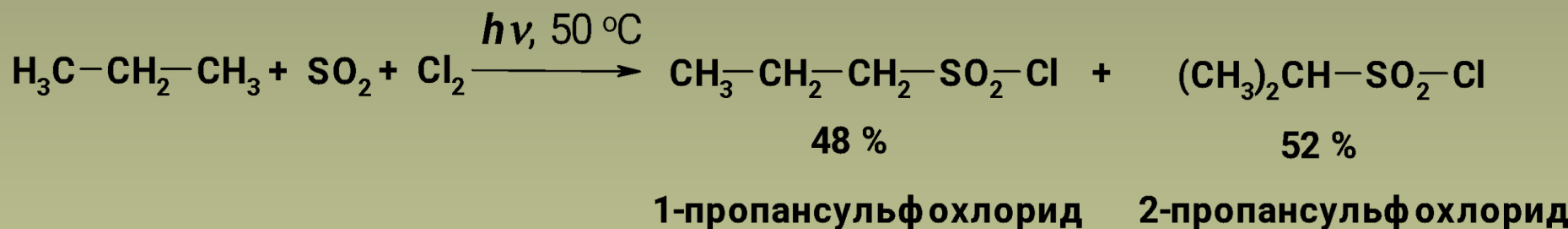


Общая активность шести первичных связей С–Н молекулы бутана равна

$6 \times 1 = 6$, 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.

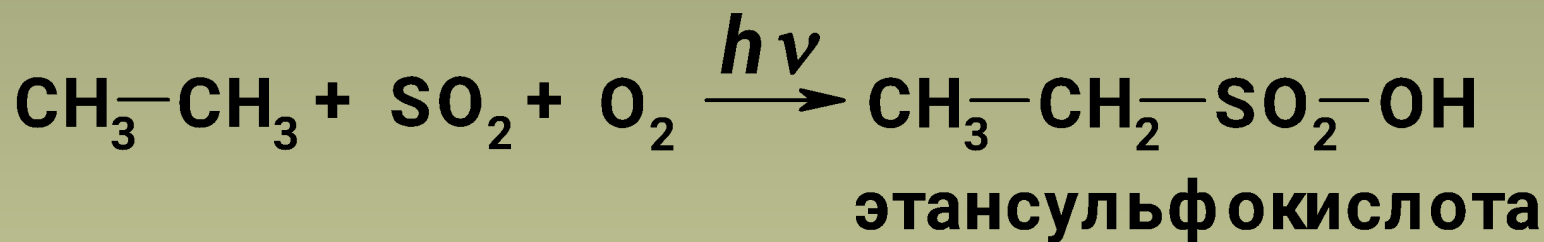
Алканы. Химические свойства

Сульфохлорирование



Алканы. Химические свойства

Сульфоокисление



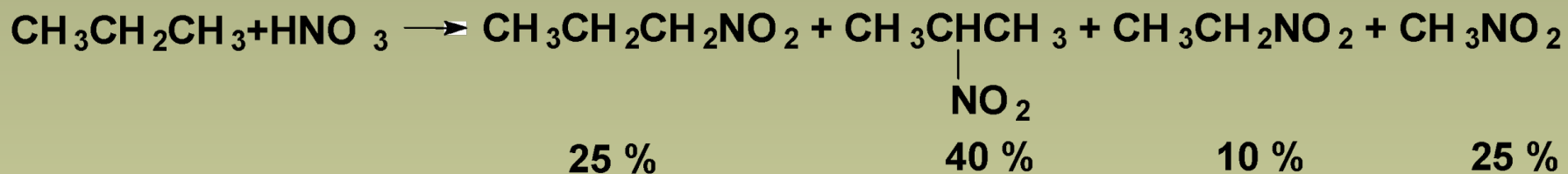
В реакциях сульфоокисления и сульфохлорирования замещению не подвергаются атомы водорода при третичном углероде из-за пространственных затруднений для подхода реагента с большим объемом.

Алканы. Химические свойства

Нитрование

Жидкофазное нитрование: 10-20%-ная HNO_3 , 150°C (М.И.Коновалов, 1888г.)

Парофазное нитрование: HNO_3 (конц.), $420-430^\circ\text{C}$ (Хесс, 1936г.)



Реакция М.И. Коновалова

Алканы. Химические свойства

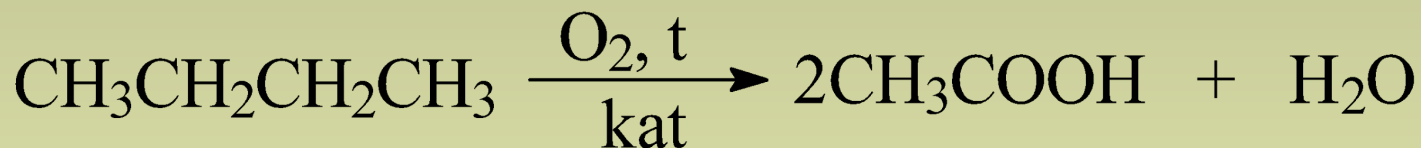


**Коновалов
Михаил Иванович**

1858 - 1906

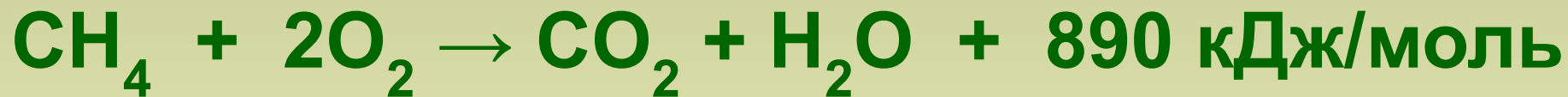
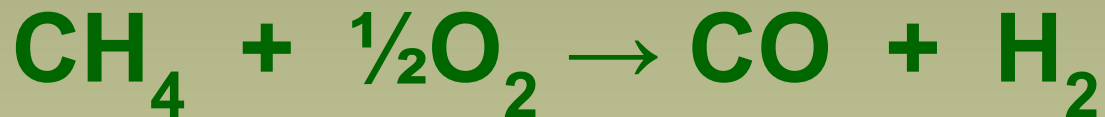
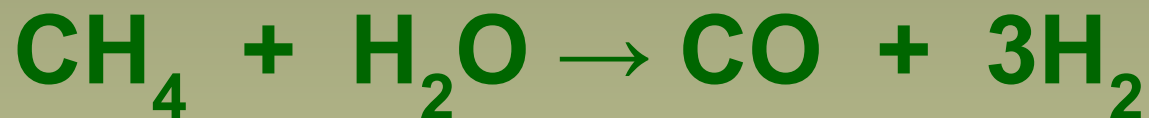
Алканы. Химические свойства

Окисление



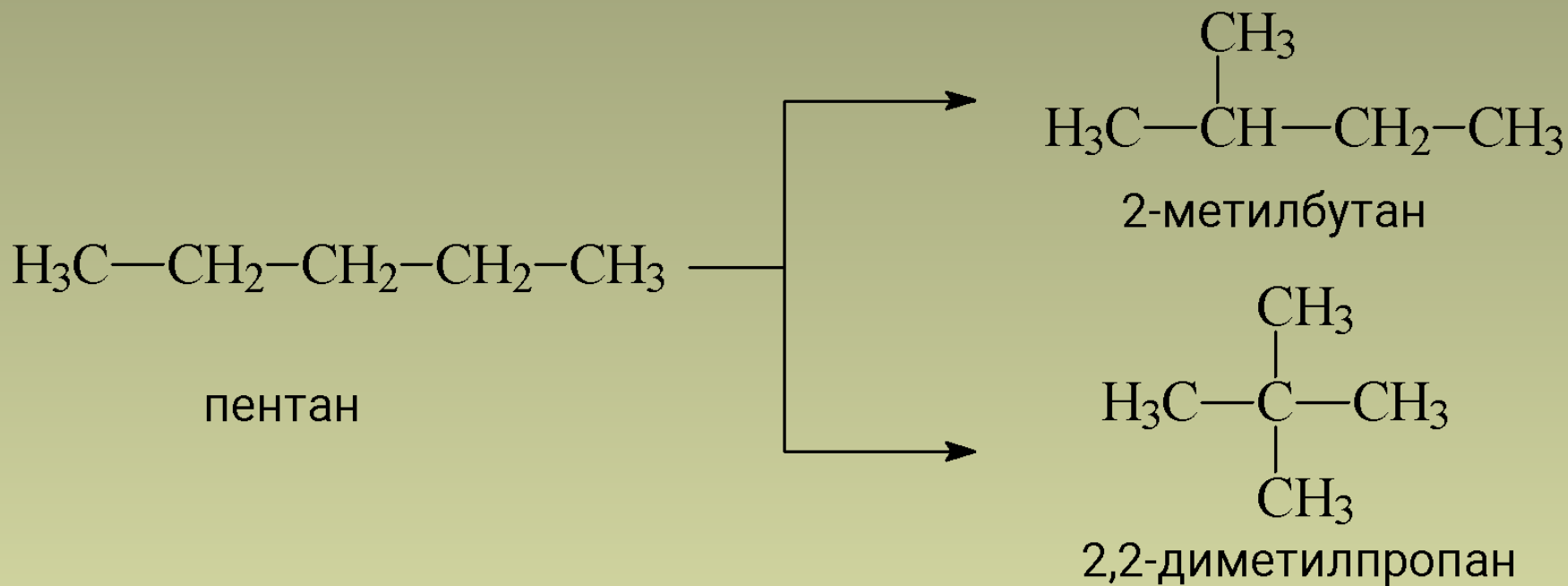
Алканы. Химические свойства

Окисление



Алканы. Химические свойства

Изомеризация



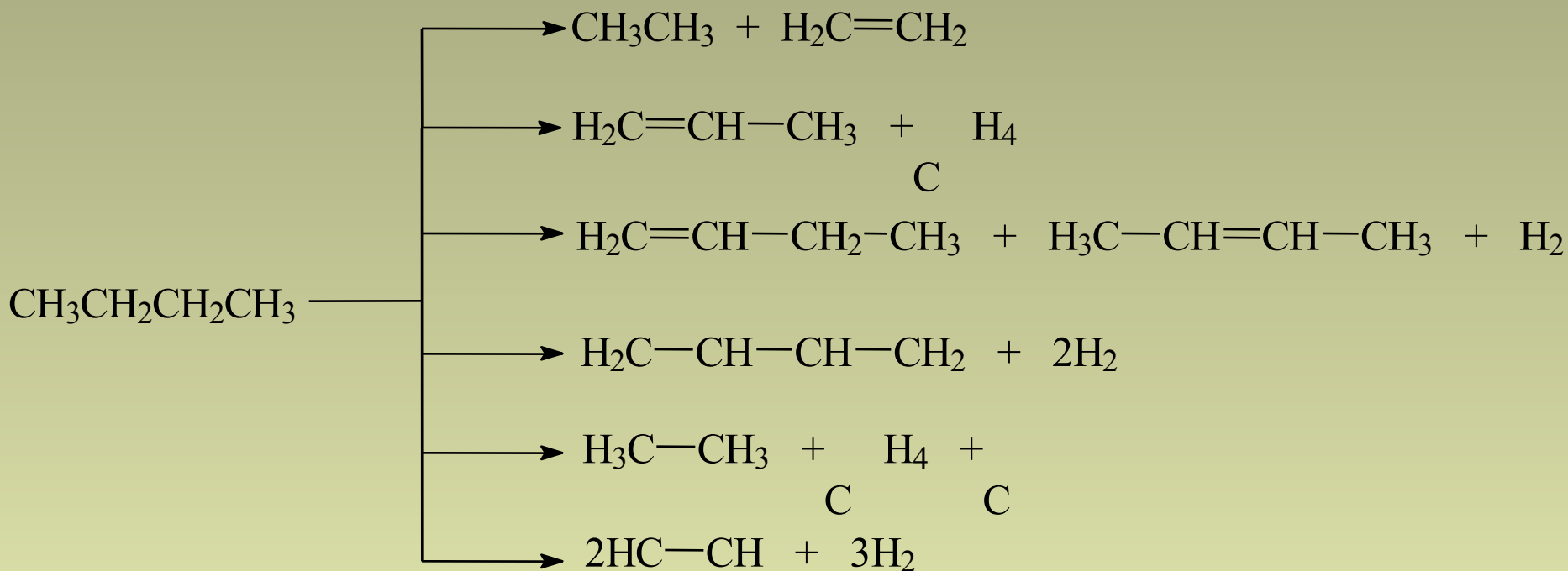
Алканы. Химические свойства

Термическое разложение (Крекинг)

Температура – 470—650°C;

Давление – 7 МПа

В.Г. Шухов (1891)



Алканы. Химические свойства

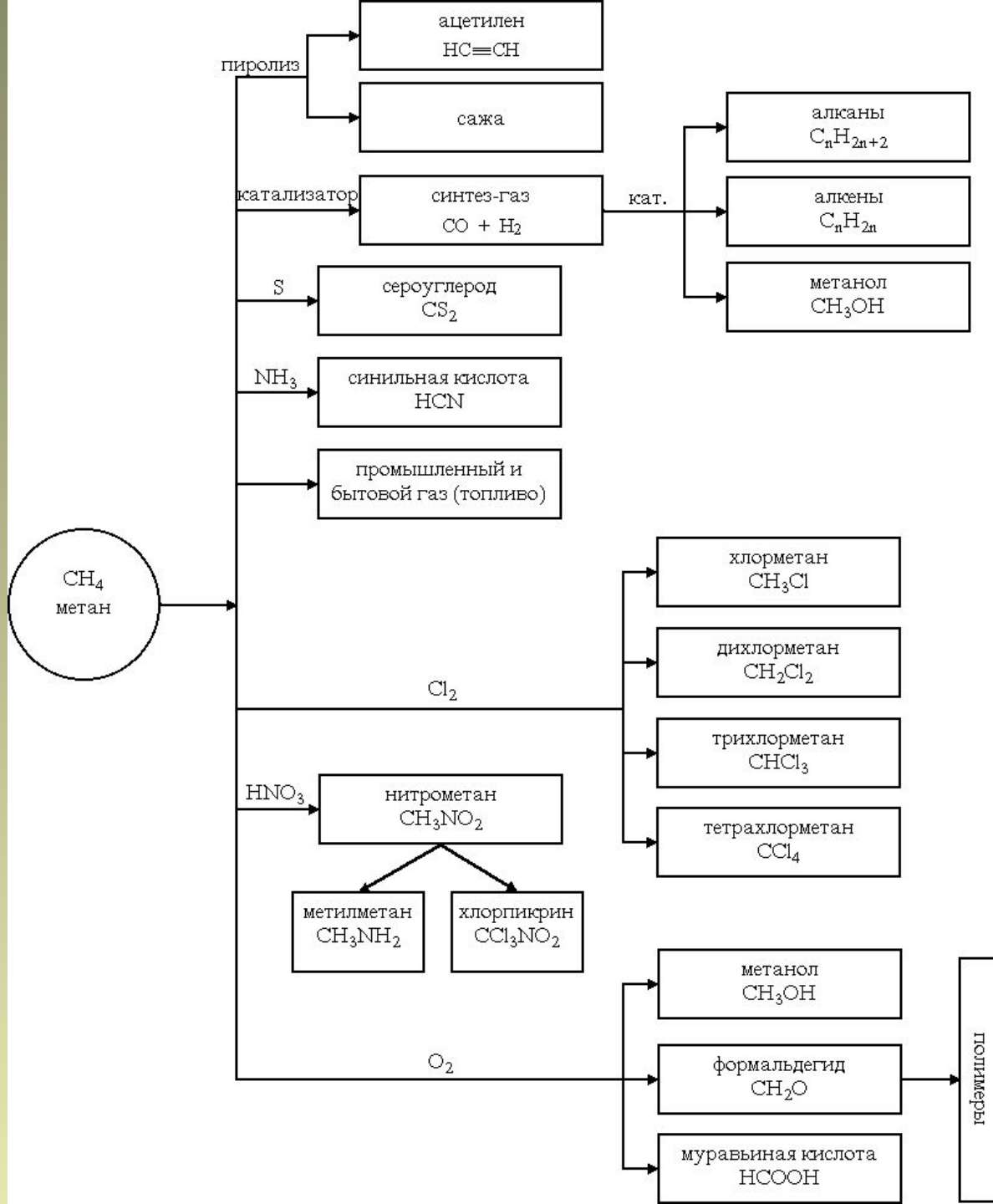
Каталитический крекинг

Катализаторы – AlCl_3 , Cr_2O_3 , алюмосиликаты;

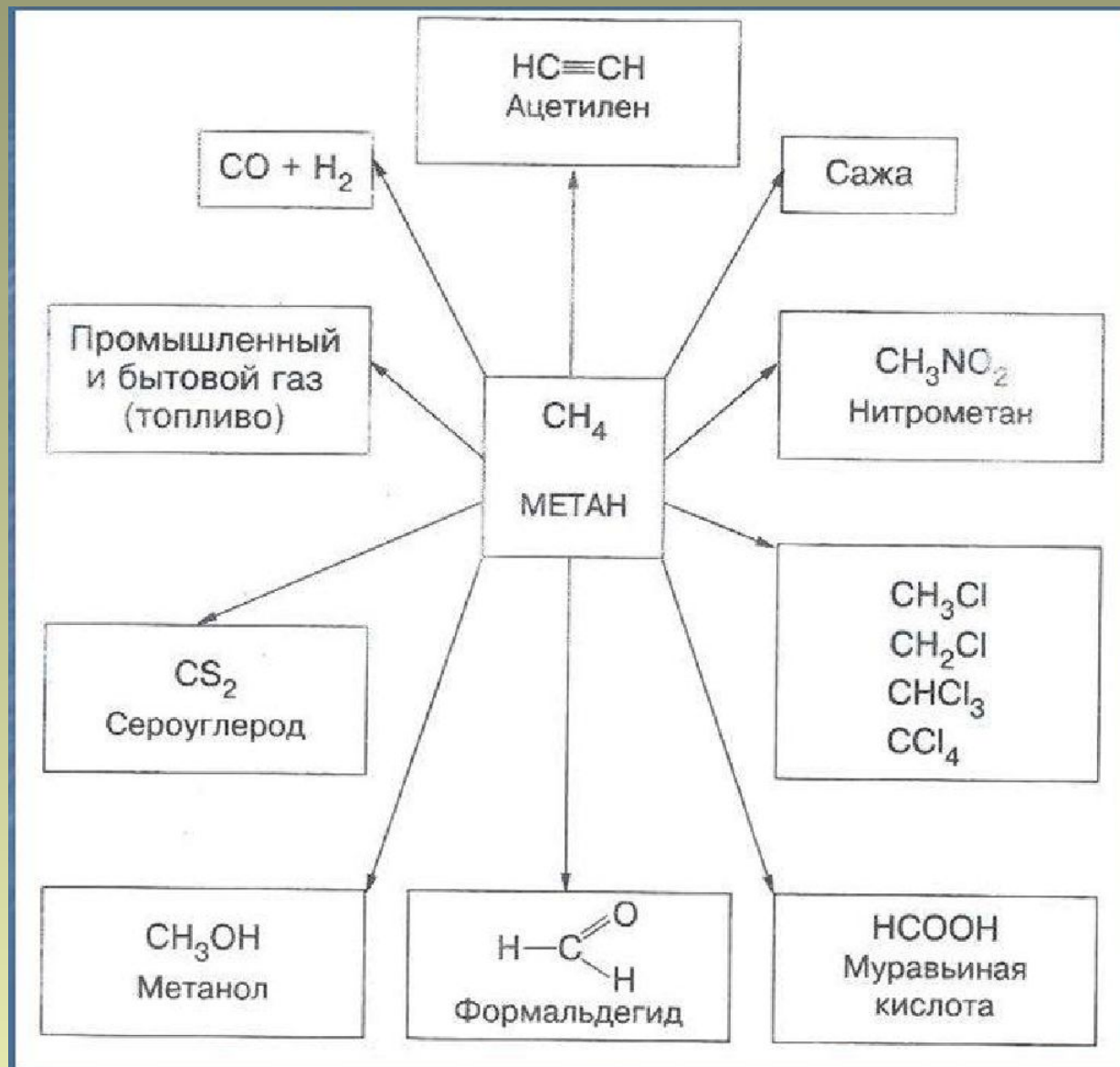
Температура – $470\text{—}500^\circ\text{C}$;

Давление $0,01\text{—}0,1$ 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.

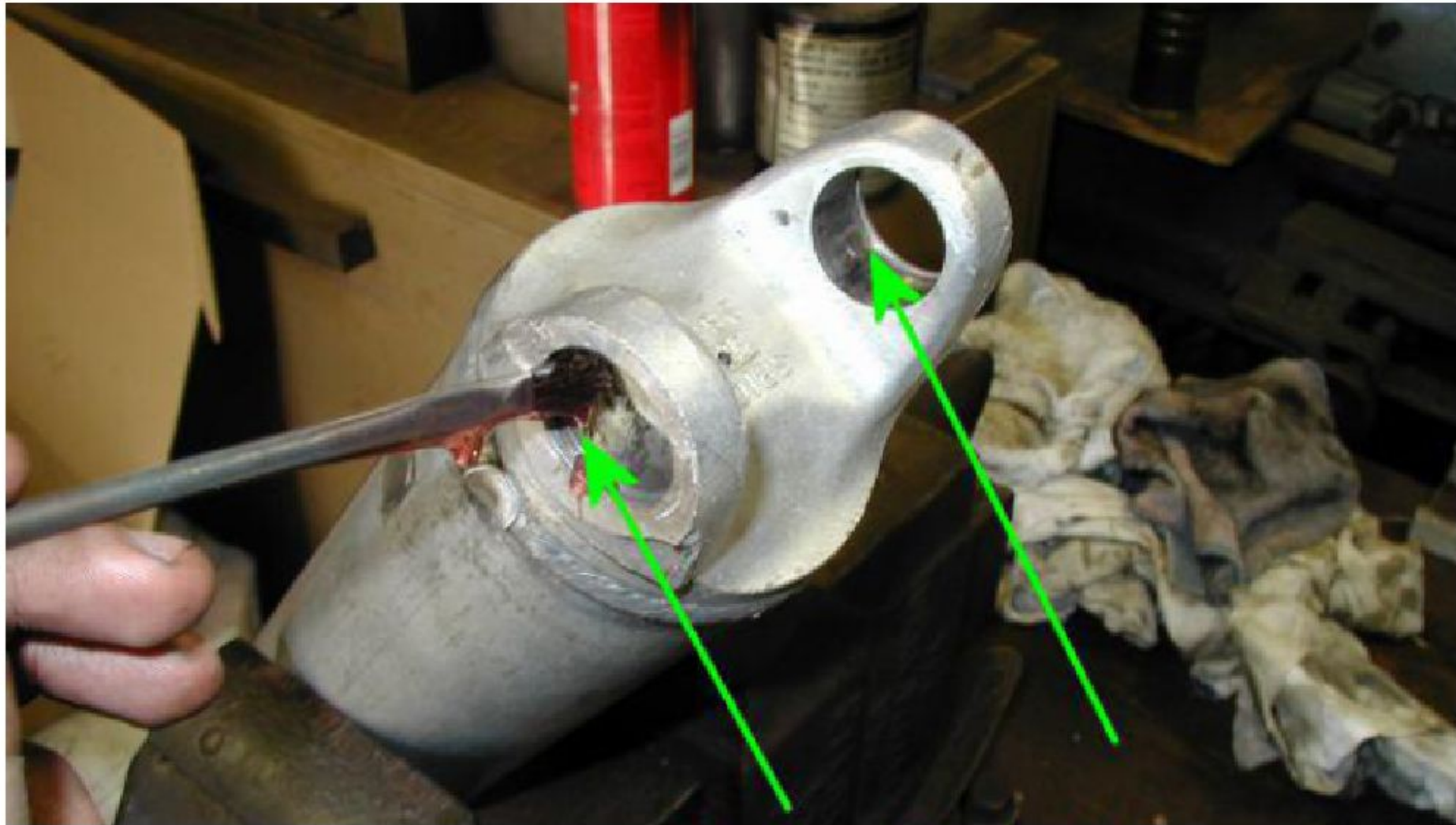


Парафин нетоксичен и широко применяется в пищевой промышленности для пропитки тары и упаковочных материалов (например, пакетов для молока), при производстве жевательных резинок.

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



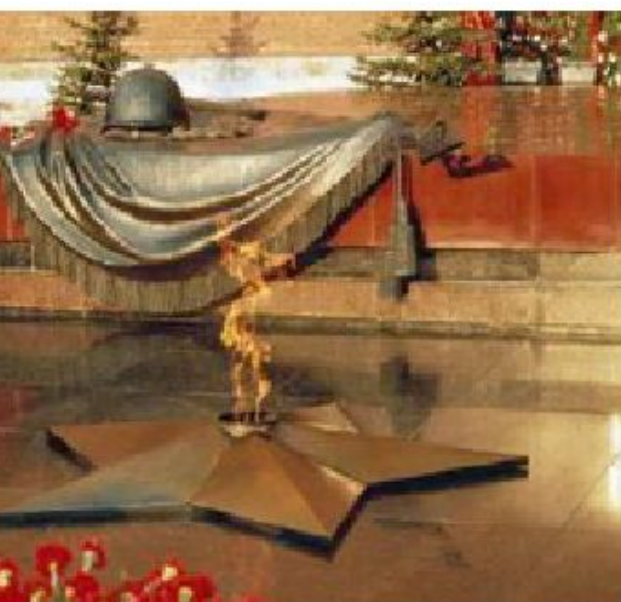
*Соединения алканов
применяются в
качестве хладагентов
в домашних
холодильниках*



Производство пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛКАНОВ



В народном
хозяйстве алканы
являются
ОСНОВНЫМ
энергетическим
ресурсом .

