

6. Алканы. Свободнорадикальное замещение. Радикалы

- Природные источники, основные физические свойства
- Свободнорадикальные реакции (S_R):
галогенирование, сульфохлорирование, нитрование
- Стабильность алкильных радикалов, селективность радикальных реакций
- Электрофильные реакции
- Окисление
- Методы синтеза в промышленности и лаборатории



- Природные источники

6. S_R . Алканы. Радикалы

Типичный состав нефтяных фракций:

Газ, нефть, метаногенез...

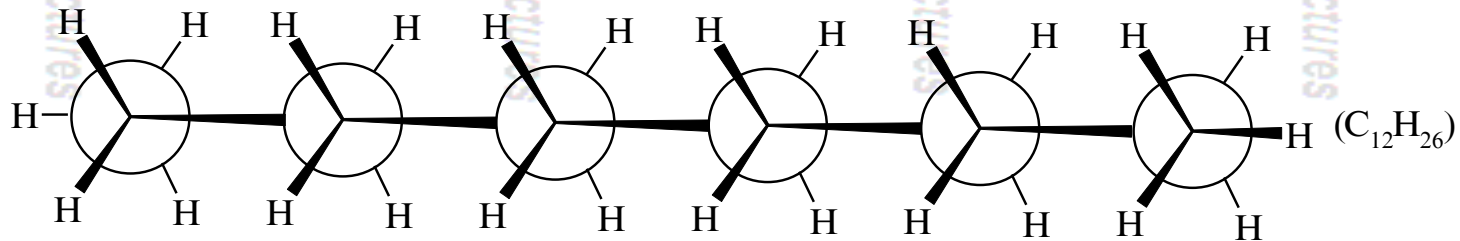
Фракция	Темп.кип., °С, н.у.	Алканы, кол-во атомов С
Газ	< 20	1-4
Петролейный эфир	30-60	5-6
Лигроин	60-90	6-7
Газойль	85-200	6-12
Керосин	200-300	12-15
Мазут	300-400	15-18
Гудрон	400-600	>16
Асфальт	> 400	16-24

• Физические свойства

Алкан	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность, г/мл
Метан	CH_4	- 162	- 183	0,415 при - 165°С
Этан	C_2H_6	- 88	- 183	0,561 при - 100°С
Пропан	C_3H_8	- 42	- 188	0,583 при - 45°С
<i>n</i> -Бутан	<i>n</i> - C_4H_{10}	- 0,5	- 139	0,579 при 0°С
<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> - C_5H_{12}	36	- 130	0,626
<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> - C_6H_{14}	69	- 95	0,660
<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> - C_7H_{16}	98	- 91	0,683
<i>n</i> -Октан	<i>n</i> - C_8H_{18}	126	- 57	0,702
<i>n</i> -Нонан	<i>n</i> - C_9H_{20}	151	- 53	0,718
<i>n</i> -Декан	<i>n</i> - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	174	- 30	0,730

- Конформации

Взаимодействие	Конформация	Напряжение	Энергия, ккал/моль
H – H	заслоненная	торсионное	1,0
H – CH ₃	заслоненная	торсионное	1,4
CH ₃ – CH ₃	заслоненная	торсионное и стерическое	3,4
CH ₃ – CH ₃	гош	стерическое	0,9



- Типичные реакции алканов

1. Замещение.

1. Нуклеофильное



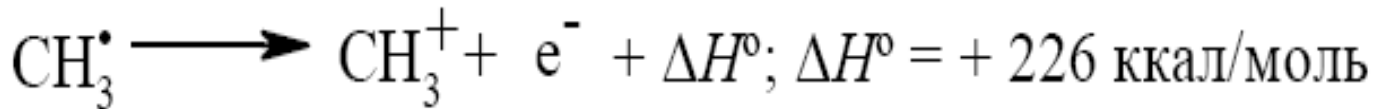
2. Электрофильное



3. Свободно-
радикальное



- Сравнение гетеролиза и гомолиза метана



Разрыв связи С-Н гомолитически требует 104 ккал/моль

- Образование радикалов

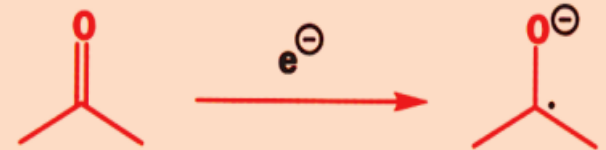
- Основные методы образования радикалов

Радикалы из молекул со спаренными электронами:

- гомолиз слабых σ -связей
- перенос электрона: восстановление (присоединение электрона) и т. п.

Радикалы из других радикалов:

- замещение (отрыв)
- присоединение
- элиминирование (гомолиз)



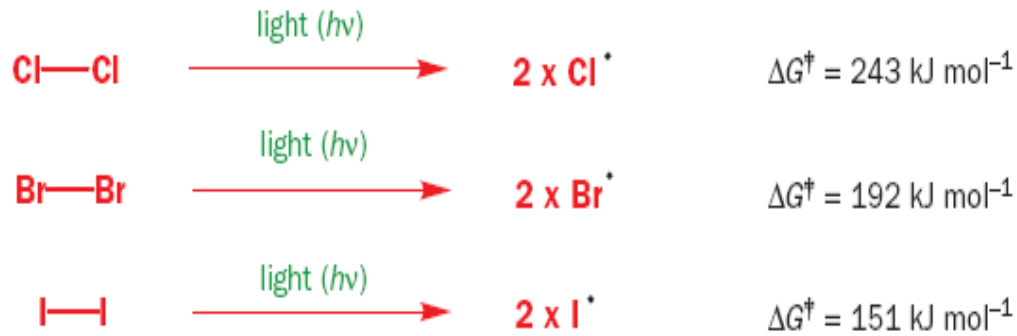
- Что такое гомолиз

Гомолизом называют процесс разрыва связи, при котором каждый из атомов разрывающейся связи получает по одному неспаренному электрону.

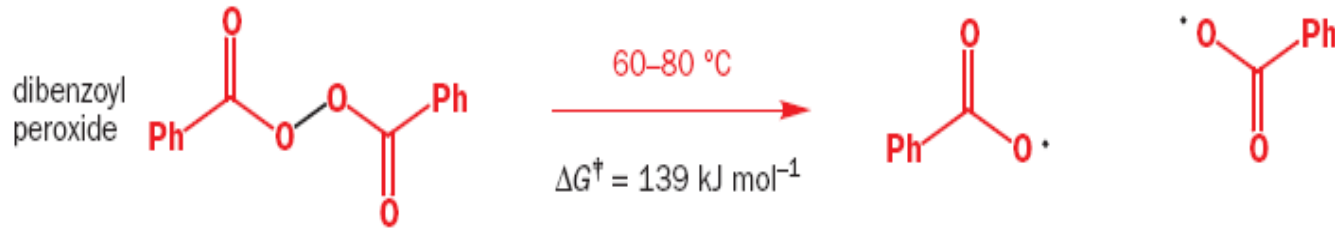
Продуктами гомолиза являются **радикалы**, которые могут быть атомами или молекулами и которые содержат неспаренные электроны.

• Радикалы: генерация

S Z Vatsadze's lecture

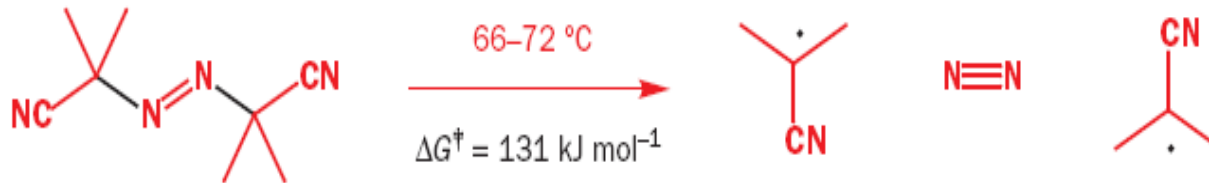


S Z Vatsadze's lecture

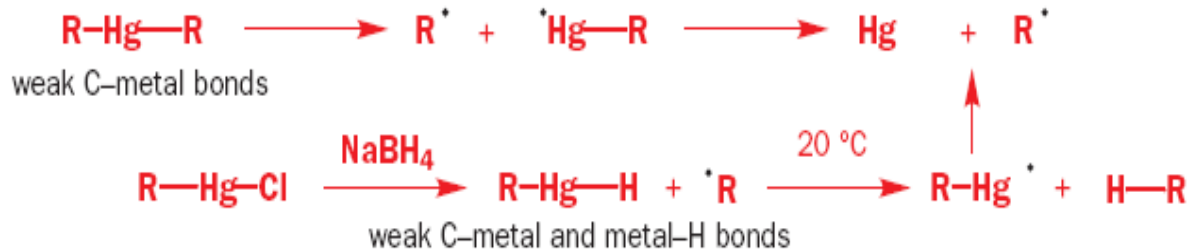


S

AIBN



lectures



- Основные реакции радикалов

• Три возможности

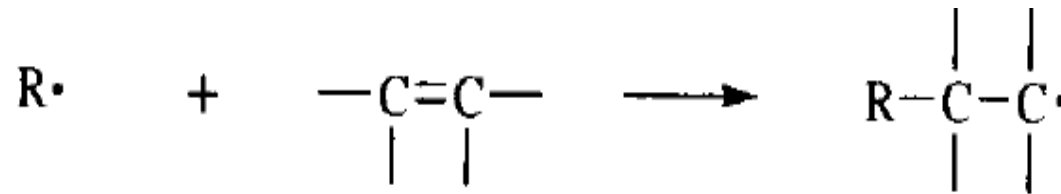
- Радикал + радикал \rightarrow молекула со спаренными электронами
- Радикал + молекула со спаренными электронами \rightarrow новый радикал + новая молекула со спаренными электронами
- Радикал \rightarrow новый радикал + молекула со спаренными электронами

- Радикалы: основные реакции

1. Захват атома или группы атомов, обычно, водород:



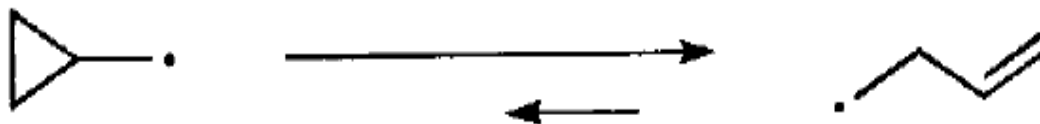
2. Присоединение к кратной связи, ароматической системе:



3. Распад (см. выше)

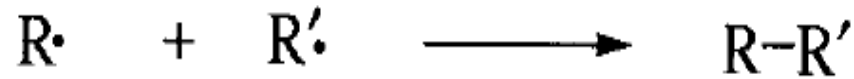


4. Перегруппировки:



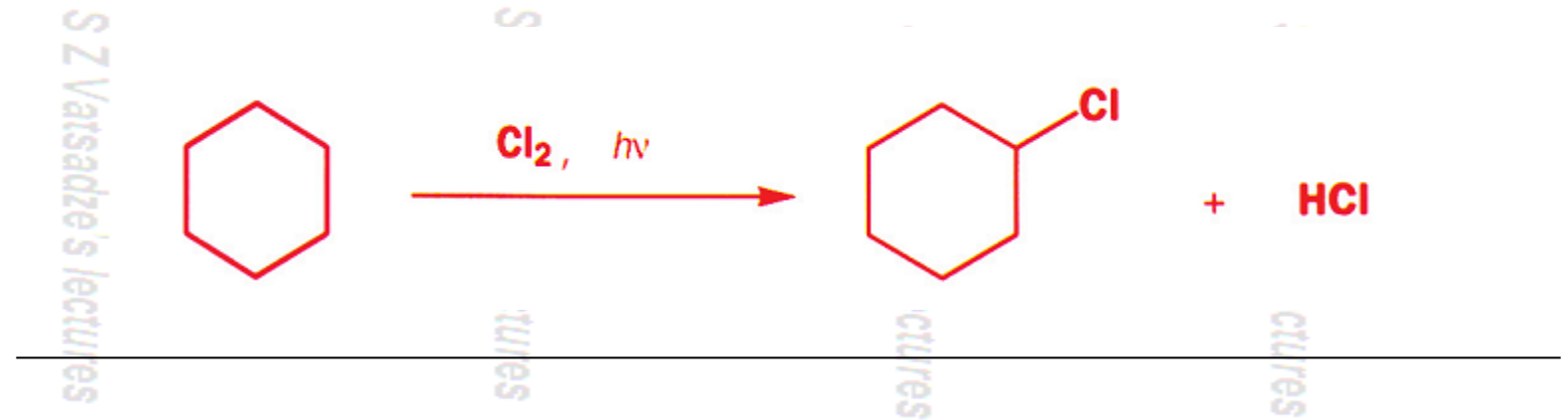
- Радикалы: основные реакции

Гибель радикалов



Кроме этого, радикалы можно окислить в карбокатионы или восстановить в карбанионы

- Хлорирование циклогексана:
цепной радикальный механизм



Инициирование



Рост цепи



Обрыв цепи

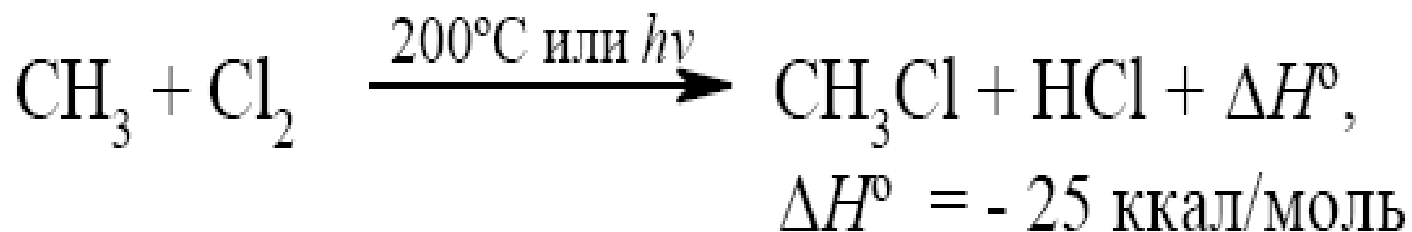


- Хлорирование метана

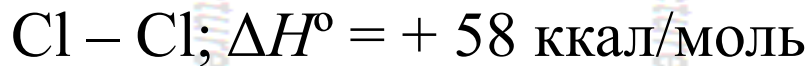
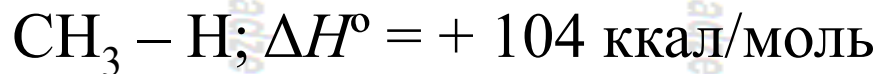
Доказательства цепного радикального характера этой реакции.

- Образование смеси четырех продуктов замещения водорода на хлор в метане при эквимольном соотношении реагентов служит веским аргументом в пользу цепного характера процесса, при котором продукт в первой стадии становится реагентом во второй стадии и т.д.
- Метан не реагирует с хлором при комнатной температуре в темноте. Для образования галогенпроизводных необходима энергия, достаточная для гомолитического расщепления связи Cl – Cl.
- Для реакции, инициируемой светом, каждый поглощенный фотон вызывает образование десятков тысяч молекул продуктов замещения. Это возможно только при цепном механизме процесса.
- Кислород полностью подавляет хлорирование алканов, и хлор не реагирует с метаном, если он смешан с кислородом, даже при облучении реакционной смеси. Кислород в основном состоянии представляет собой бирадикал $\bullet\text{O} - \text{O}\bullet$, который энергично взаимодействует с алкильными радикалами. Кислород является эффективным ингибитором свободнорадикальных реакций, и этим тестом часто пользуются для отнесения механизма реакции к радикальному или ионному типу.
- Тетраэтилсвинец Et_4Pb в отличие от кислорода способствует галогенированию метана. Энергия связи C – Pb очень мала (31 ккал/моль). Этильный радикал в этом случае служит инициатором цепного радикального процесса.

- Термодинамика хлорирования метана

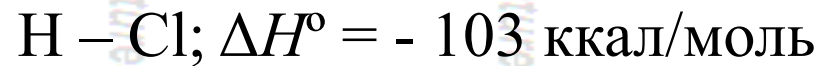
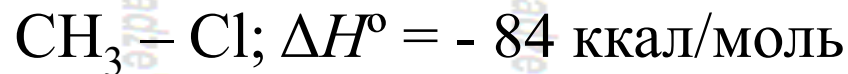


Разрыв связи



$$\Delta H^\circ = + 162 \text{ ккал/моль}$$

Образование связи



$$\Delta H^\circ = - 187 \text{ ккал/моль}$$

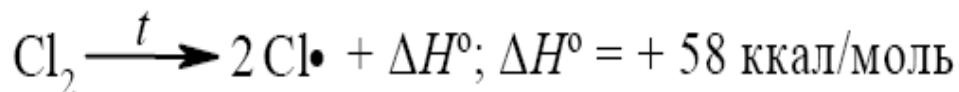
• Термодинамика хлорирования метана

S Z Vatsadze's lectures

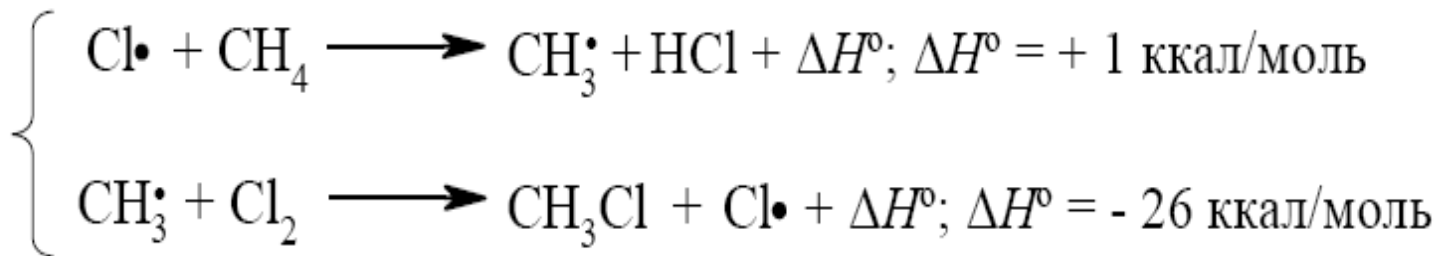
S Z Va
lectures

S Z V
lectures

S Z Vatsadze's lectures



развитие
цепи



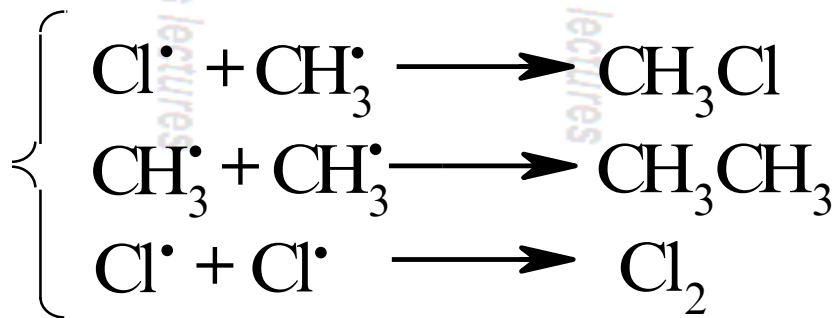
Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

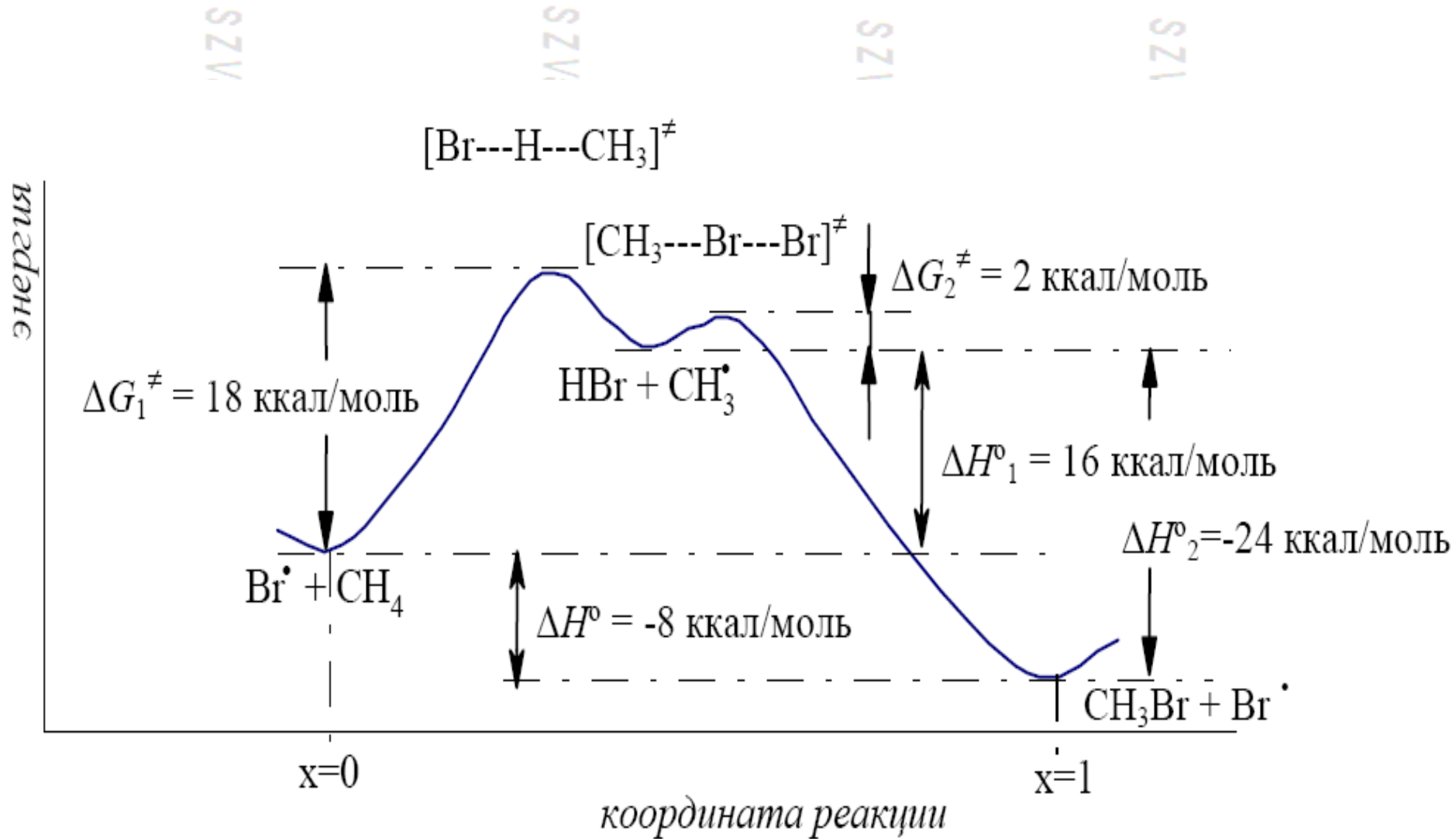
Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

обрыв
цепи



• Бромирование метана



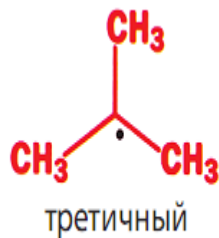
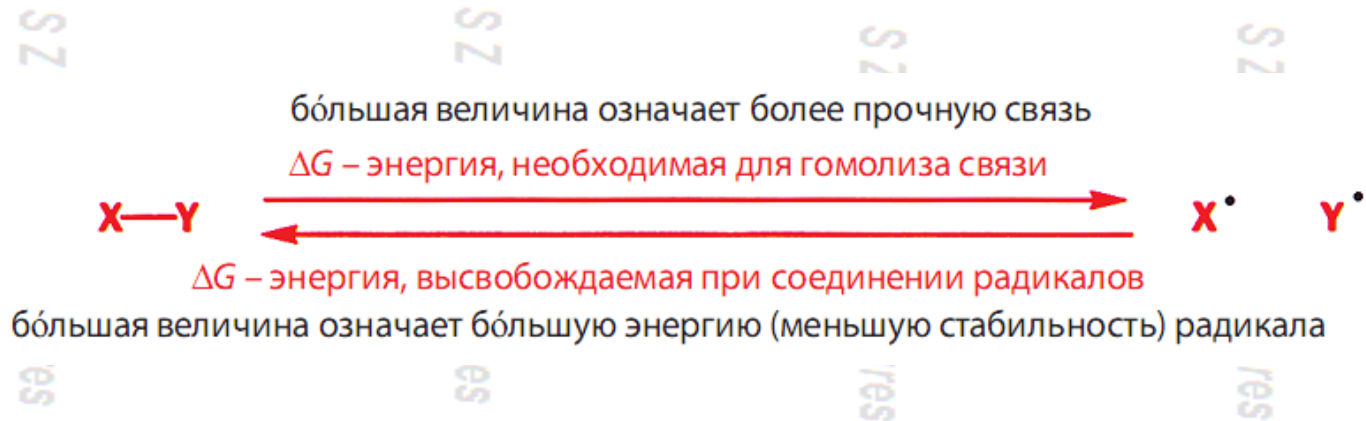
- Устойчивость радикалов: энергии связей

6. S_R . Алканы. Радикалы

SZ Vatsadze's lectures	H – F	136	SZ Vatsadze's lectures
	H – Cl	103	
	H – Br	88	
	H – I	71	
	F – F	38	
SZ Vatsadze's lectures	Cl – Cl	58	SZ Vatsadze's lectures
	Br – Br	46	
	I – I	36	
	H ₃ C – H	104	
	H ₃ C – F	109	
	H ₃ C – Cl	84	
	H ₃ C – Br	70	
H ₃ C – I	56		

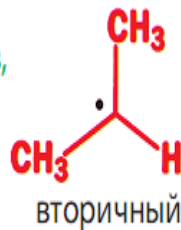
Рассчитайте тепловые эффекты фторирования, бромирования и иодирования

- Устойчивость радикалов



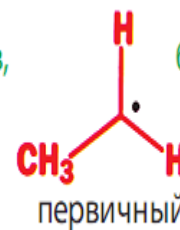
91

более устойчив,
чем



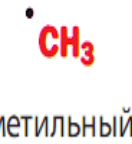
95

более устойчив,
чем



98

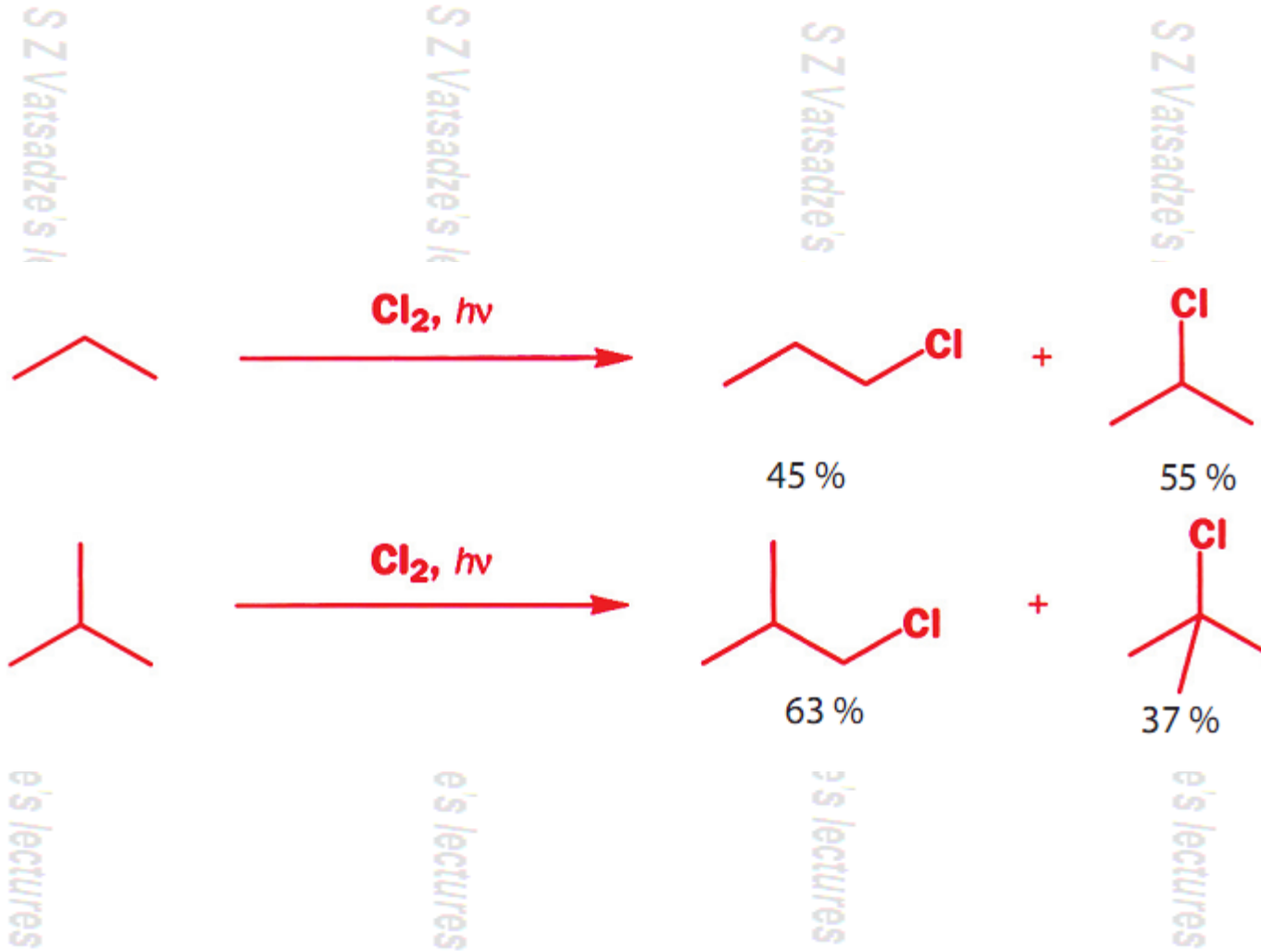
более устойчив,
чем



104

Также важно сопряжение – аллильный, бензильный, пропаргильный радикалы
 чрезвычайно устойчивы

• Селективность хлорирования



• Селективность хлорирования

Отрыв первичного атома
водорода:



ΔH , кДж/моль

Образование одной связи

H-Cl

-431

Разрыв одной связи

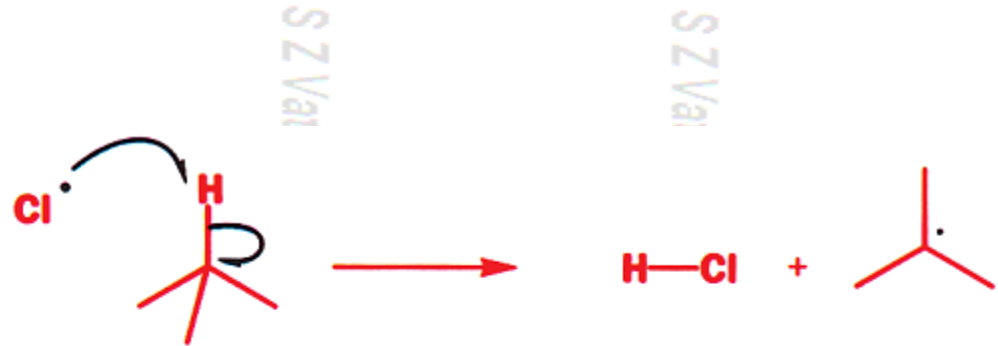
+423

первичный C-H

-8

Сумма

Отрыв третичного атома
водорода:



ΔH , кДж/моль

Образование одной связи H-Cl

-431

Разрыв одной связи

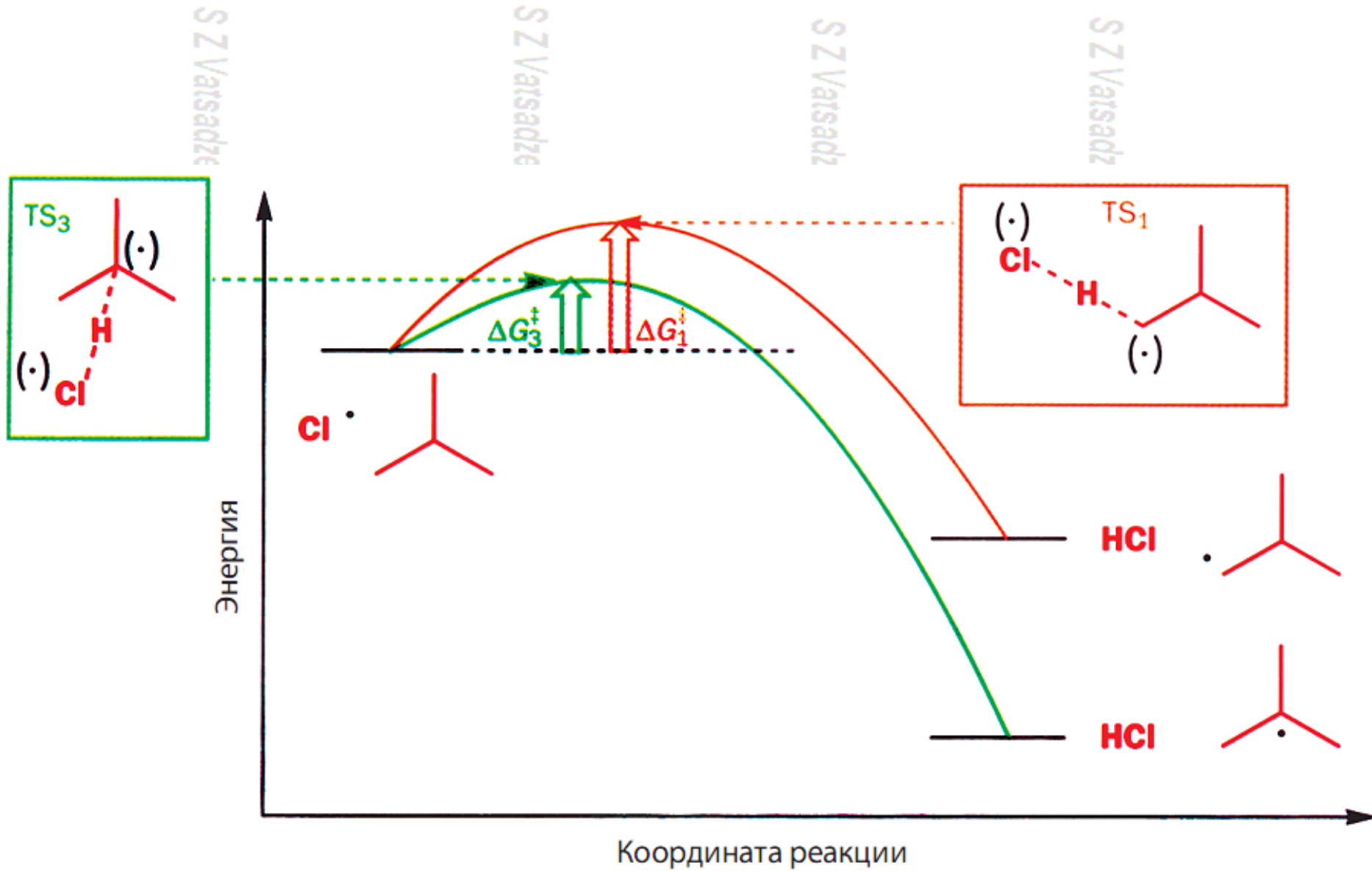
+397

третичный C-H

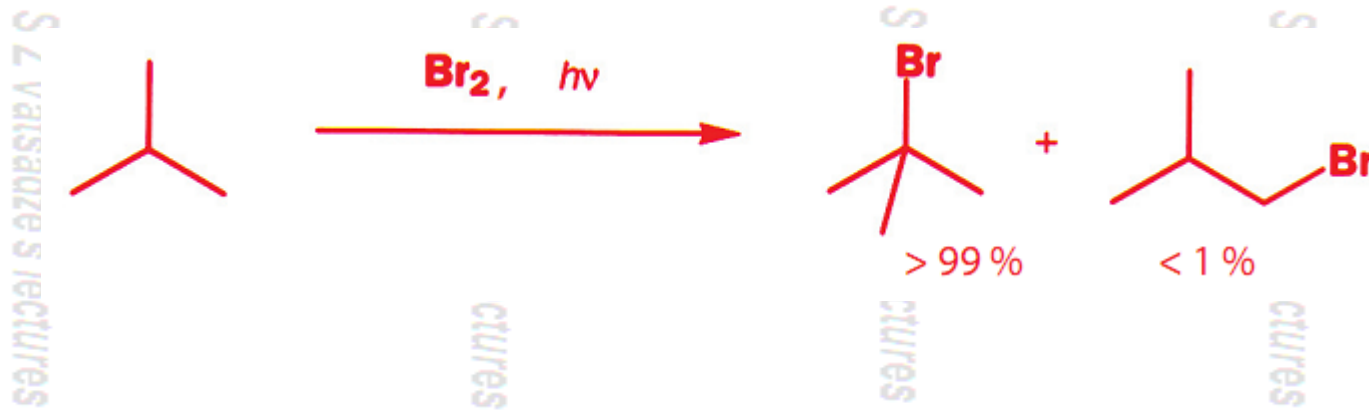
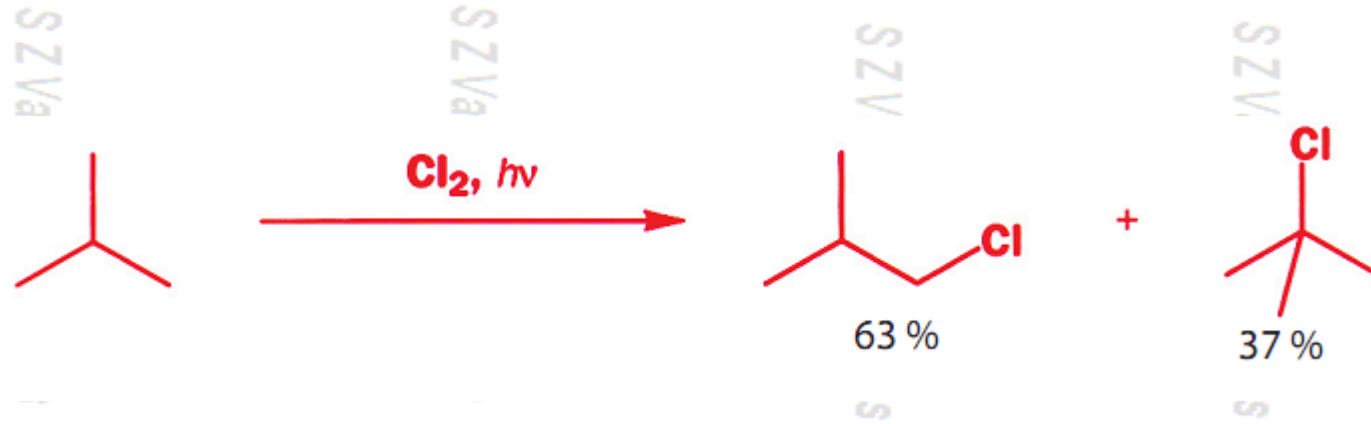
-34

Сумма

• Селективность хлорирования

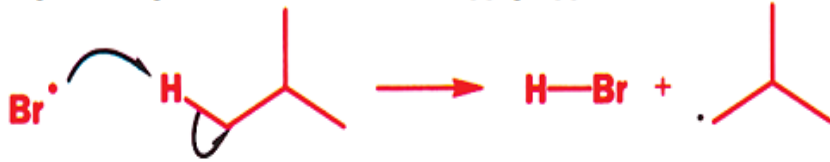


- Селективность бромирования

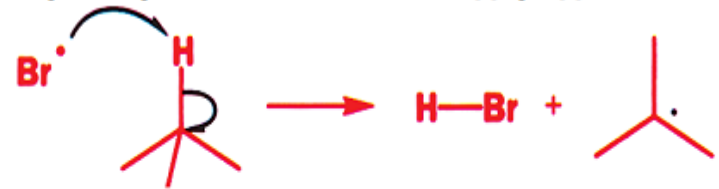


• Селективность бромирования

Отрыв первичного атома водорода:



Отрыв третичного атома водорода:



	ΔH , кДж/моль
Образование одной связи H-Br	-366
Разрыв одной связи C-H	+423
Сумма	+57

	ΔH , кДж/моль
Образование одной связи H-Br	-366
Разрыв одной связи C-H	+397
Сумма	+31

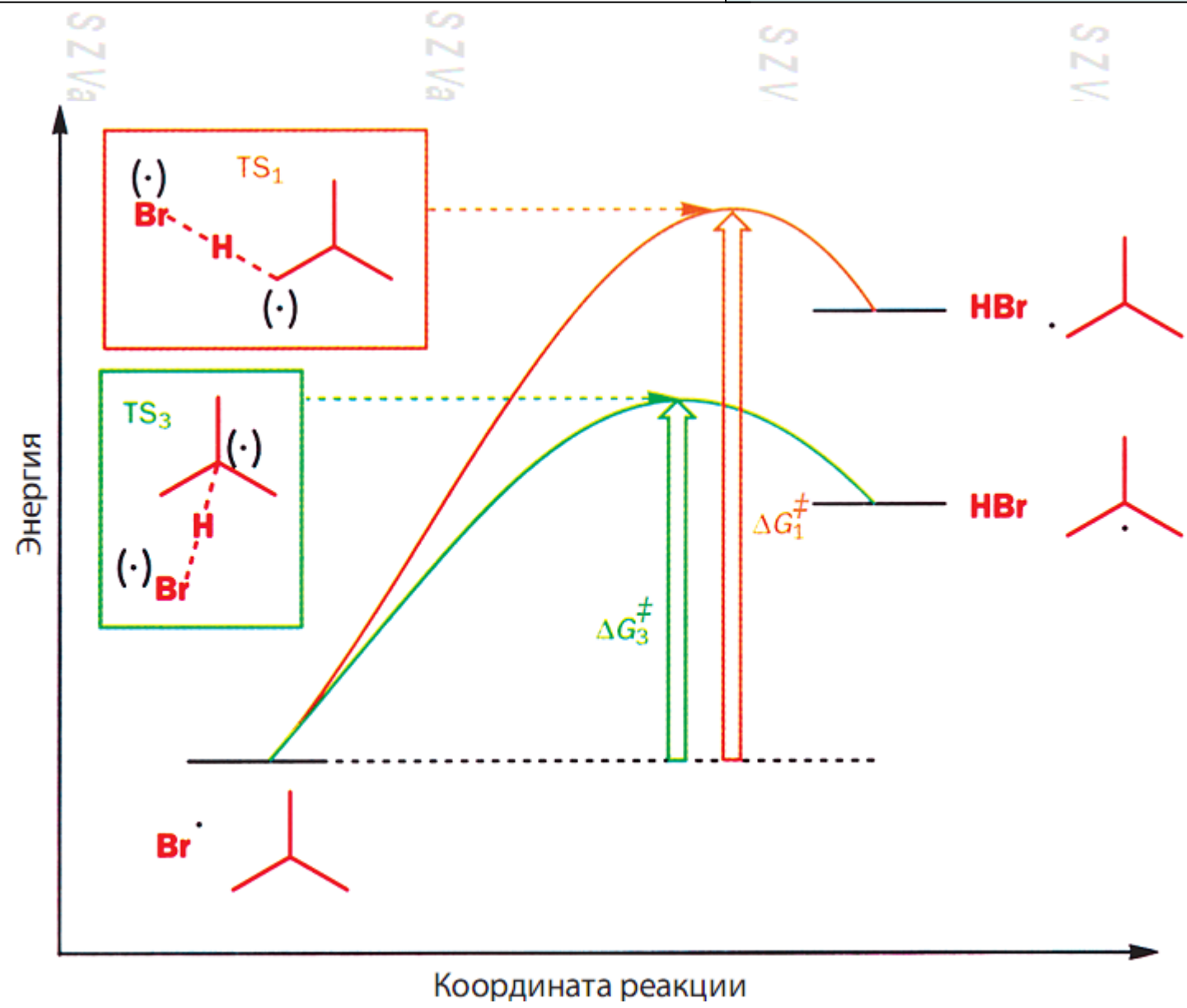
Вторая стадия реакции бромирования:



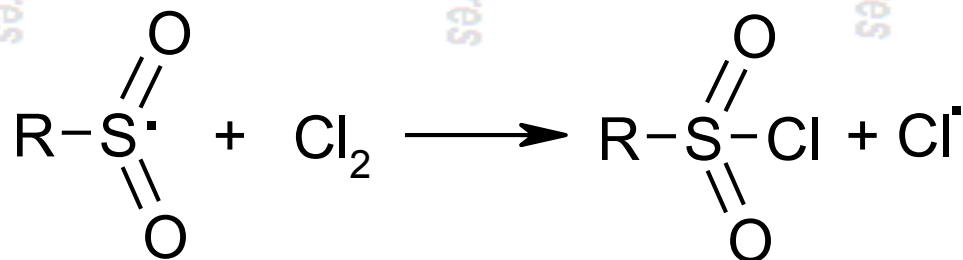
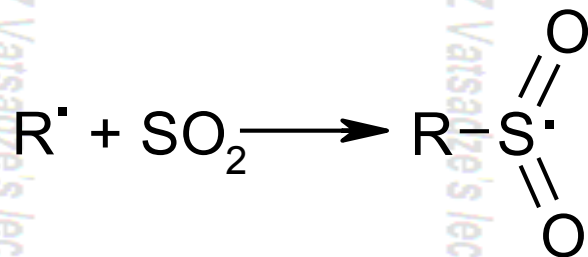
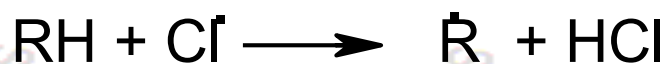
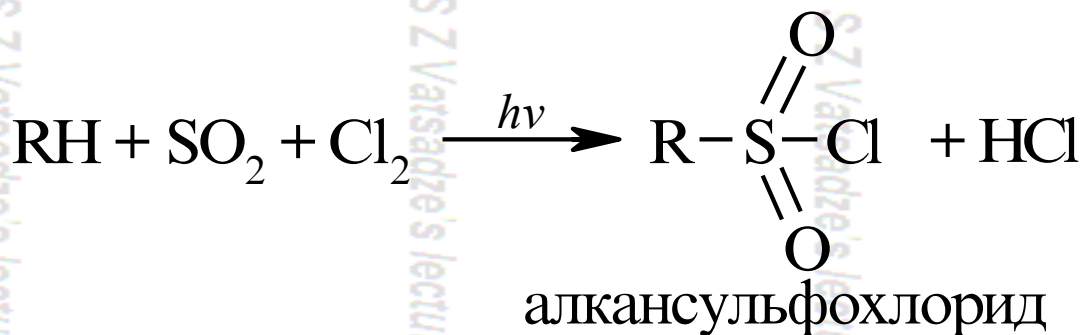
Образование одной связи C-Br	-293
Разрыв одной связи Br-Br	+192
Сумма	-101

ΔH , кДж/моль
-293
+192
-101

• Селективность бромирования

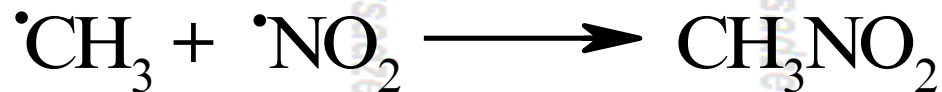
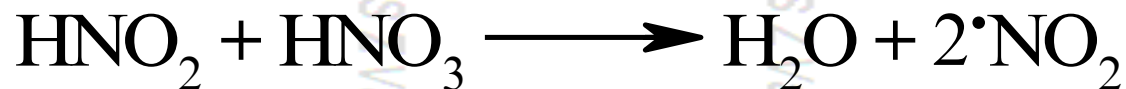
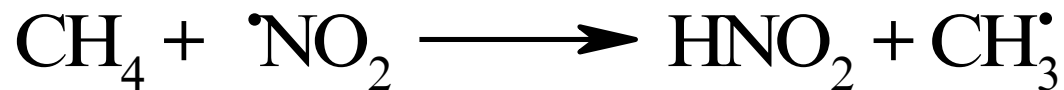
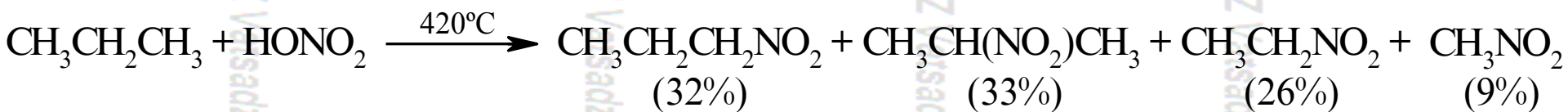


- Сульфохлорирование алканов



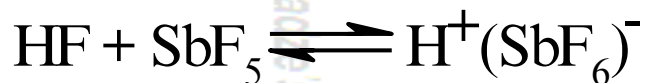
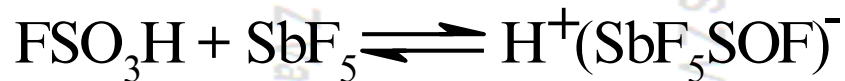
øàçâèòèà öäï è

• Парофазное нитрование



• Необычные основания

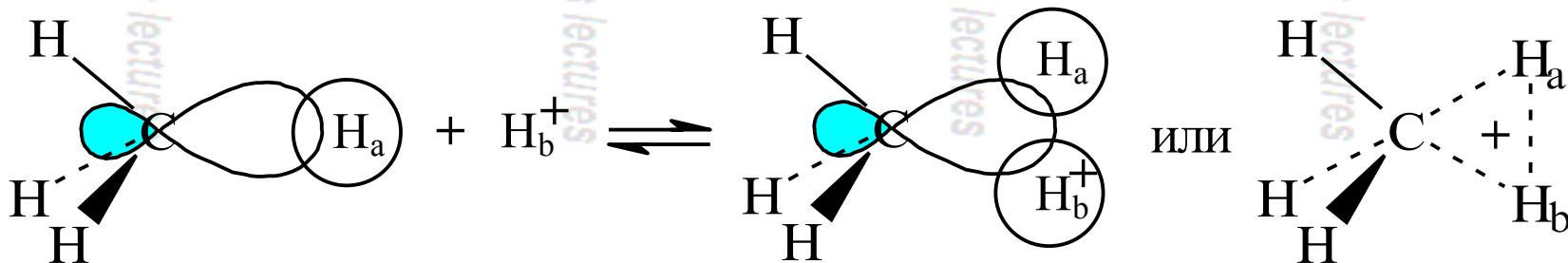
n -Основания (n -доноры несвязывающих электронов)	π -Основания (π -доноры связывающих электронов)	σ -Основания (σ -доноры связывающих электронов)
Гетероатомы, например O, S, N, Hal Карбанионы R^-	алкены алкины арены	алканы простые связи всех типов (C – H, C – C, H – H и т.д.)



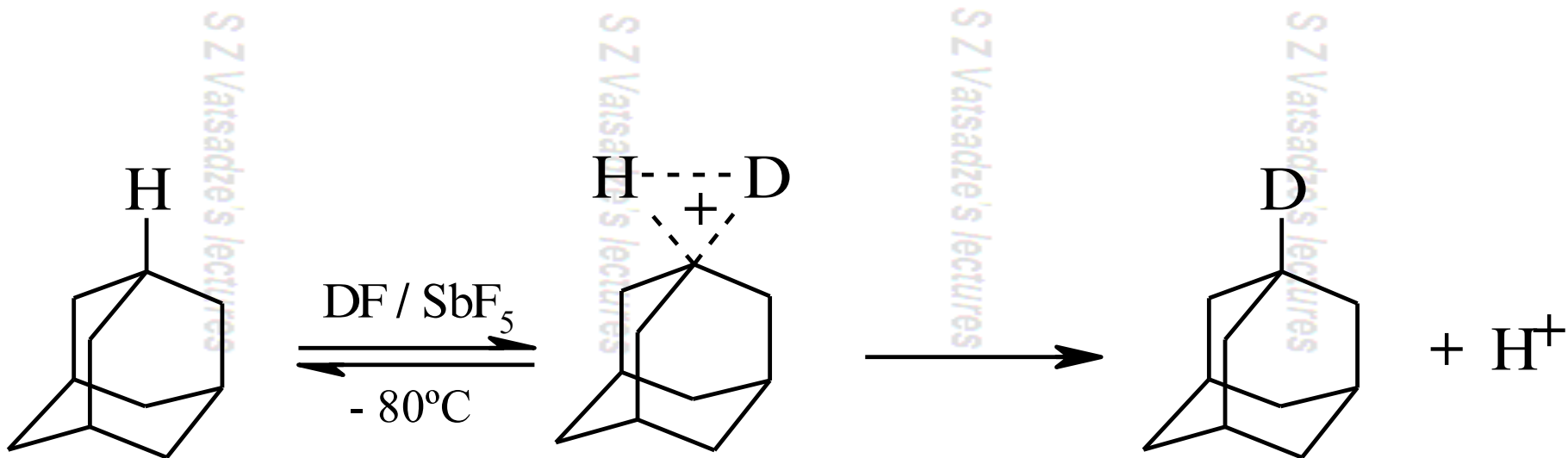
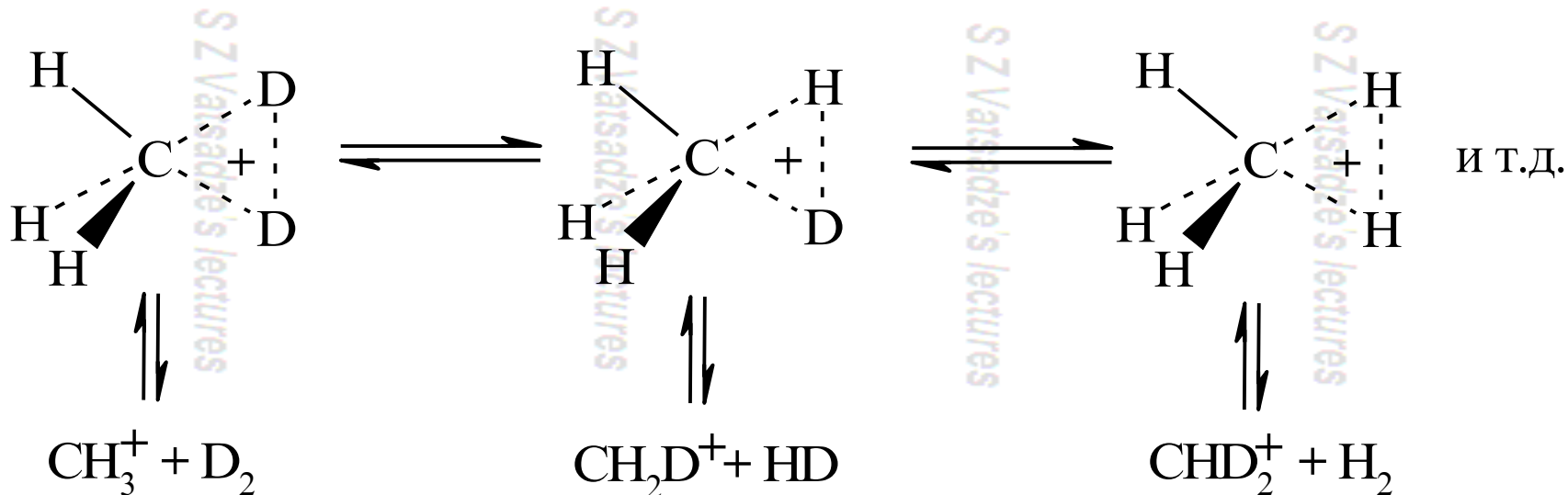
ОСНОВАНИЕ

КИСЛОТА

ИОН МЕТОНИЯ



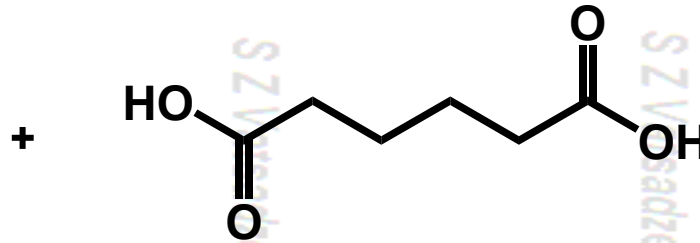
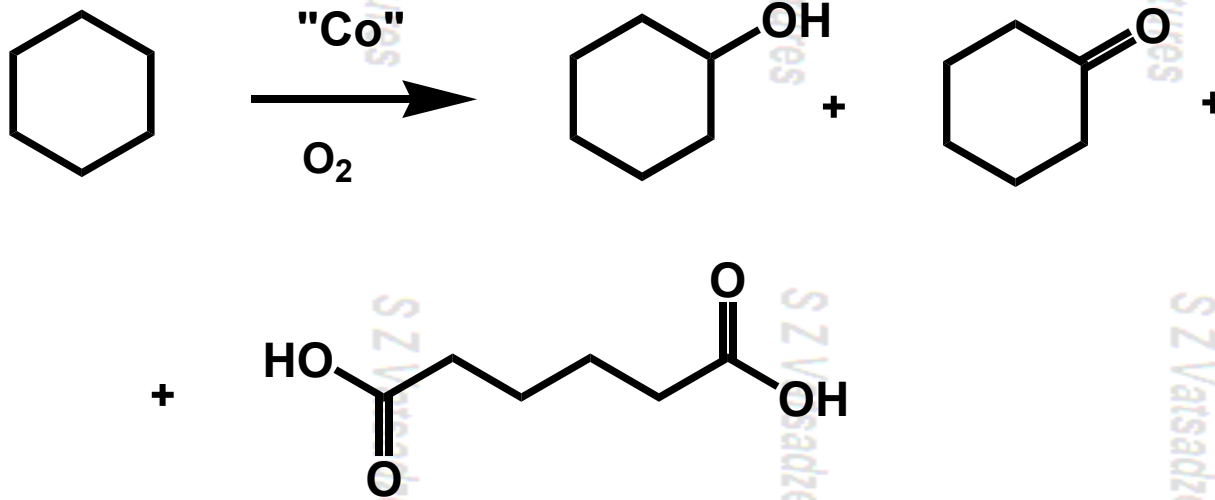
• Протонирование алканов



адамантан

• Окисление алканов

Промышленные каталитические процессы



• Получение: основные подходы

А: сборка углеродного каркаса

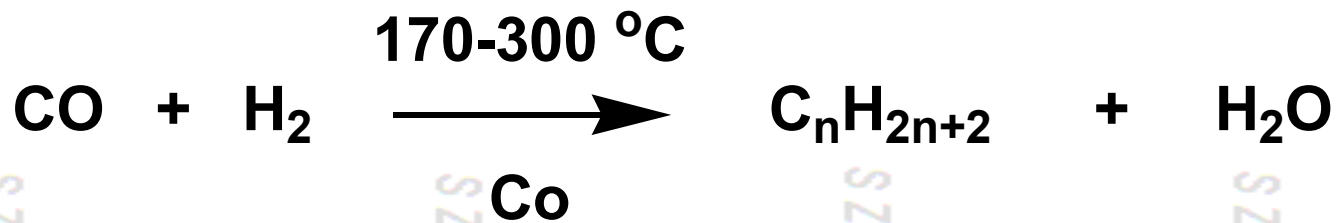
- Процесс Фишера-Тропша
- Сочетание с участием металлоорганических реагентов
- Реакция Кольбе

Б: видоизменение имеющегося углеродного каркаса

- Гидрирование непредельных соединений
- Восстановление кетонов
- Протолиз металлоорганики
- Восстановление галогенидов

- Получение: сборка скелета

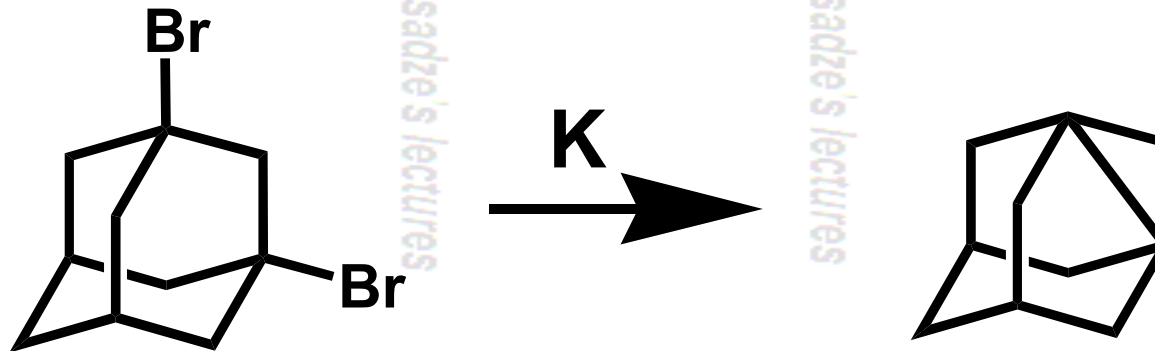
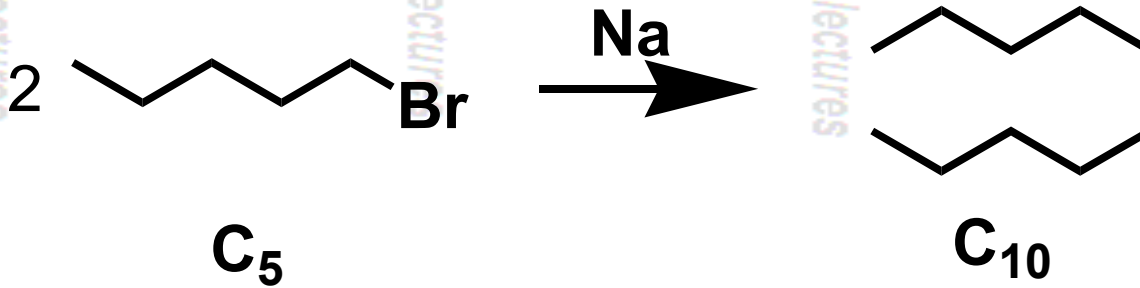
- Процесс Фишера-Тропша



• Получение: сборка скелета

- Сочетание с участием металлоорганических реагентов

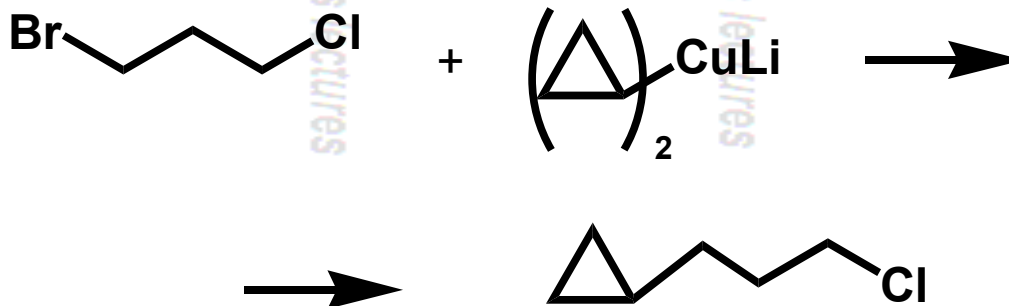
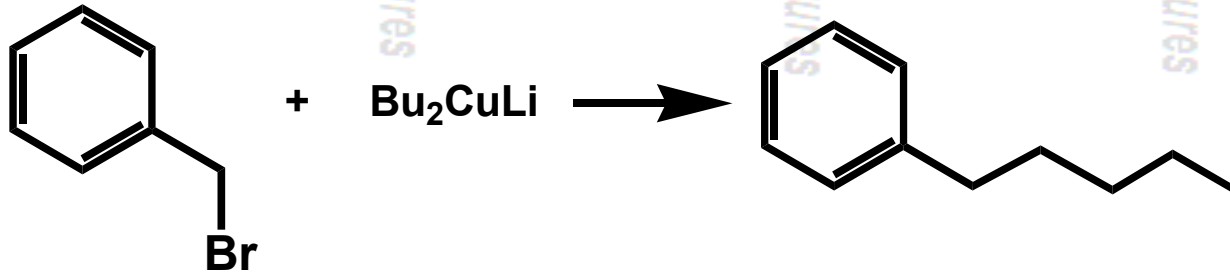
Гомосочетание (симметричные продукты) – реакция Вюрца:



• Получение: сборка скелета

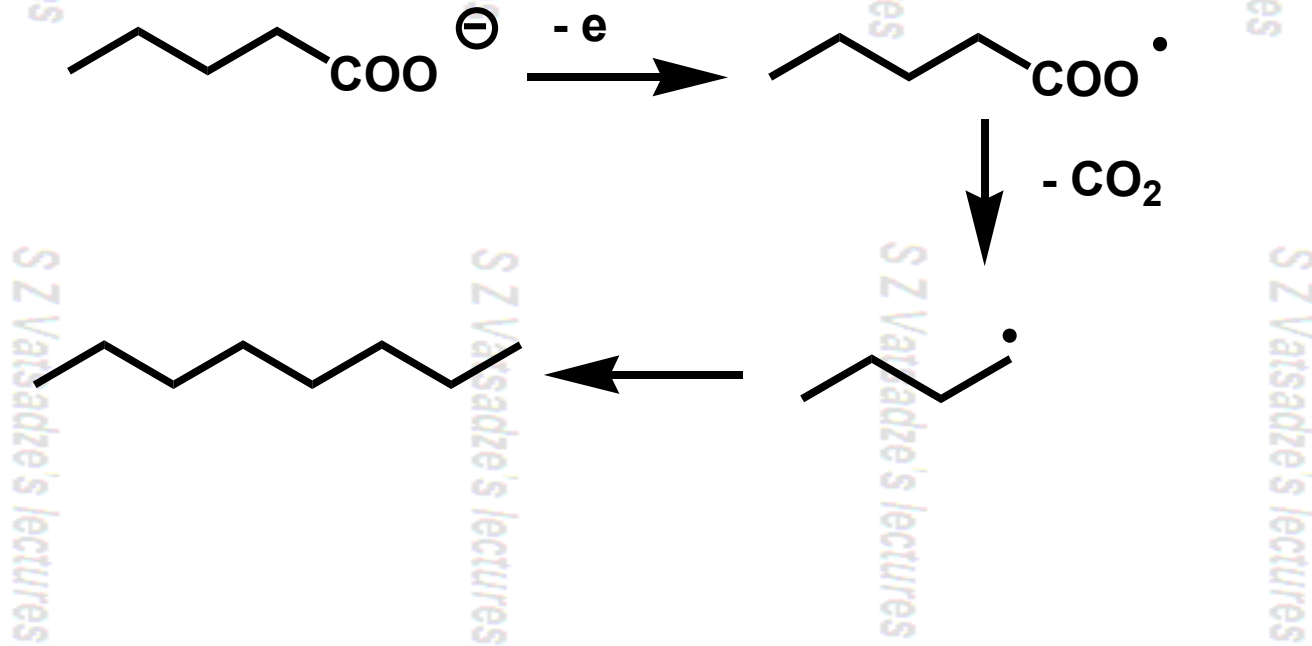
• Сочетание с участием металлоорганических реагентов

Гетеросочетание (несимметричные продукты) – купраты:



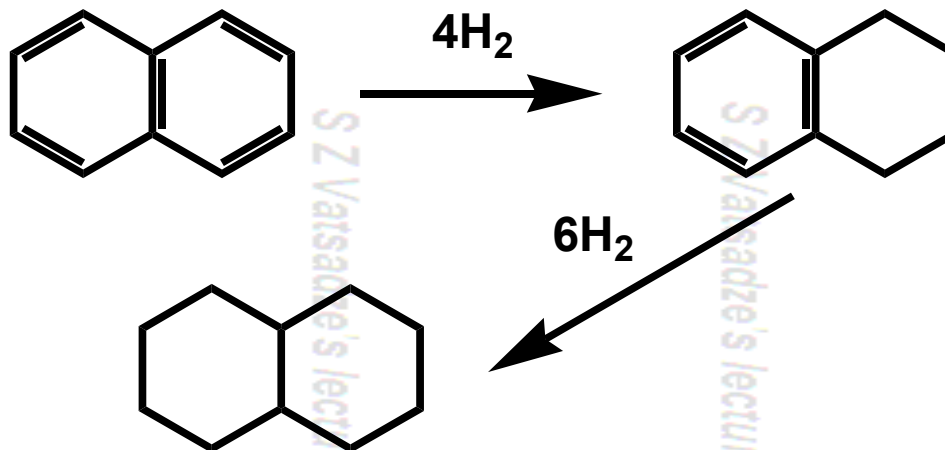
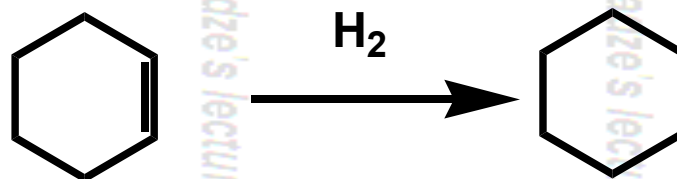
- Получение: сборка скелета

• Реакция Кольбе – радикальное сдвигание:



- Получение: видоизменение скелета

- Гидрирование непредельных соединений



Pt, Pd, Rh, Ni, Fe, Co

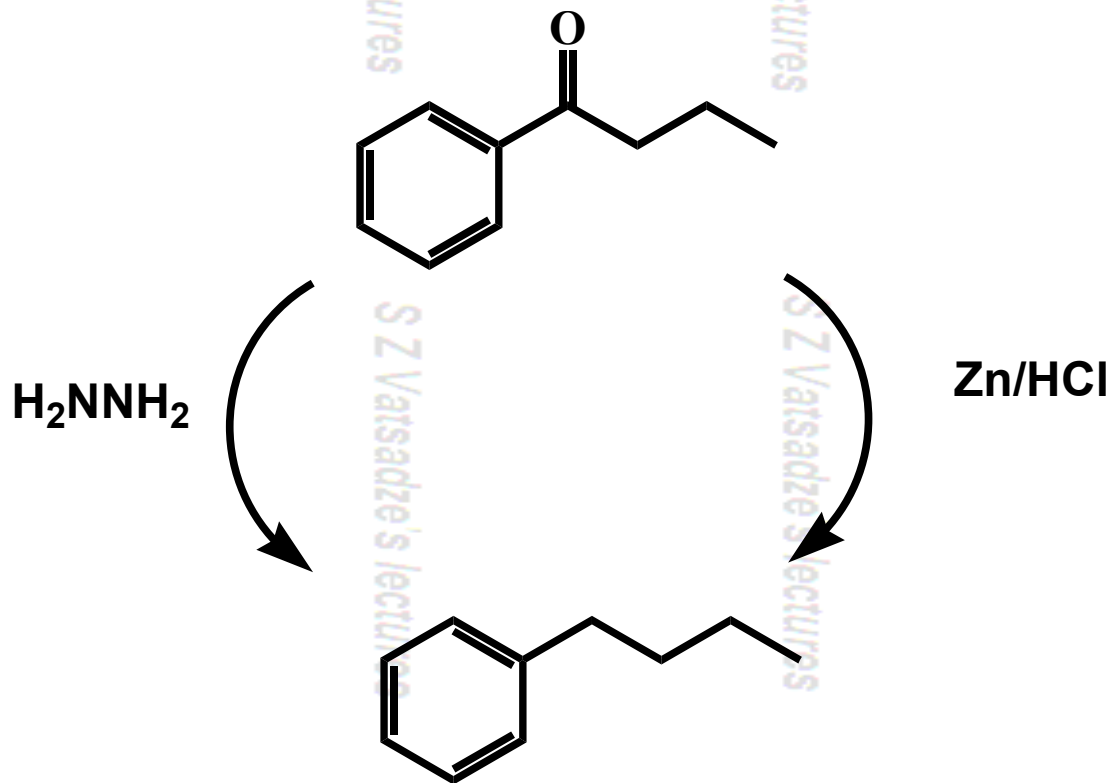
 $(Ph_3P)_3RhCl$

- Получение: видоизменение скелета

- Восстановление кетонов:

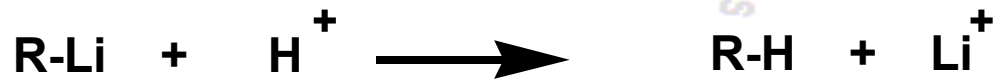
Реакция Кижнера

Реакция Клемменсена

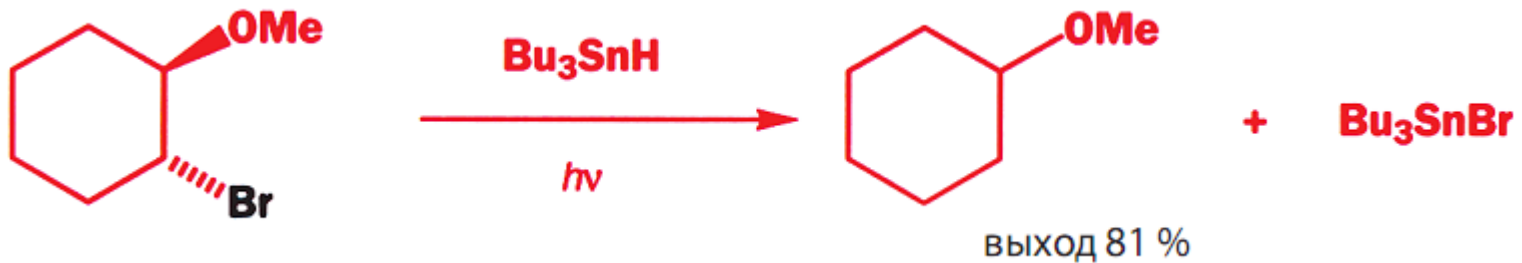


- Получение: видоизменение скелета

- Протолиз металлоорганики



- Получение: гидрирование алкилгалогенидов



СВЯЗЬ

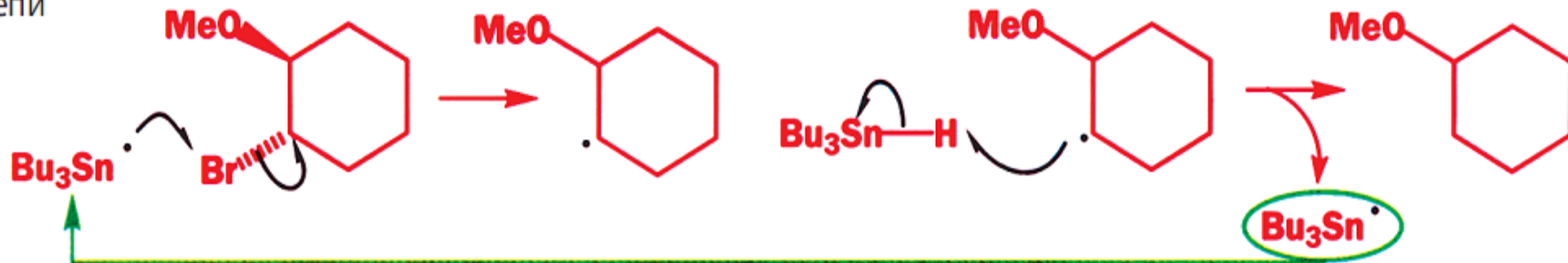
Характерное значение энергии связи, кДж/моль

C-Br	280
Sn-H	308
C-H	418
Sn-Br	552

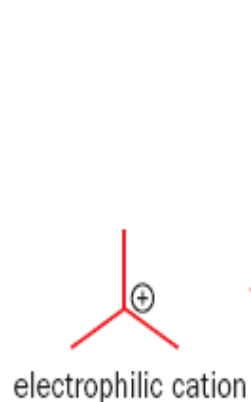
Инициирование



Рост цепи



S Z Varsadze's lectures

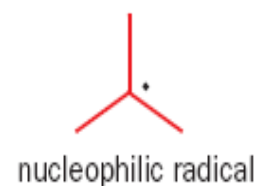


S Z Varsadze's

Umpolung



S Z Varsadze's

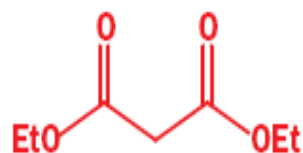


S Z Varsadze's lectures

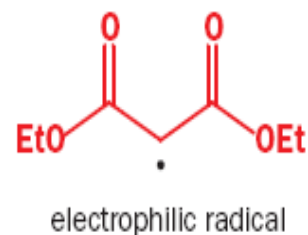
S Z Varsadze's lectures



S Z V



S Z V



S Z Varsadze's lectures

es

es