

Предельные углеводороды

Строение – свойства

1. Предельность алканов, т. е. отсутствие кратных связей, приводит к тому, что присоединение к ним невозможно.

2. Присутствие всего двух типов связей C–C и C–H, коротких, прочных и практически неполярных, ведет к малой реакционной способности (алканы не реагируют с кислотами, щелочами, KMnO_4 и т.п.) и к малому межмолекулярному взаимодействию (алканы – газы до C_4 , летучие жидкости до C_{15}).

3. неполярность связей C–C и весьма малая полярность C–H не дает оснований для ионного разрыва связи. Реакции будут иметь радикальный характер.

Отсюда следует основной тип реакций алканов – **радикальное замещение** (radical substitution) S_R .

Способы разрыва связей

Теоретически общая электронная пара атомов, образующих связь, может после ее разрыва остаться у одного из них:



или поделиться пополам (каждому фрагменту по одному электрону):



Первый тип разрыва связи – **ионный** (в результате образуются ионы), второй – **радикальный** (образуются радикалы).

Напомним, что радикалами называются незаряженные частицы с неспаренным электроном. Радикалы могут представлять собой атомы (H^\bullet , F^\bullet , Cl^\bullet , Br^\bullet , I^\bullet), фрагменты молекул (OH^\bullet , CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$) и даже некоторые молекулы (NO , NO_2 – они содержат нечетное число электронов, соответственно, 11 и 17; значок радикала при этих молекулах часто не пишут).

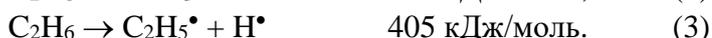
Механизм радикального замещения на примере хлорирования этана

Реакции радикального замещения – это сложные цепные реакции. Их стадии можно разделить на 3 группы.

1. Инициирование, или зарождение цепи (появление радикалов).

Откуда возьмутся радикалы? Инициированию способствует облучение светом (чаще всего ультрафиолетом), нагревание, а также добавление доноров радикалов (таких как тетраэтилсвинец, пероксид водорода и т.п.).

В системе находятся C_2H_6 и Cl_2 . Какая связь будет рваться в первую очередь при облучении или нагревании? Самая непрочная, т. к. самая длинная – это связь Cl–Cl. Затраты энергии:

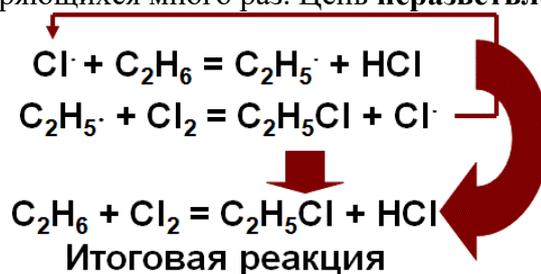


Т. е. стадия инициирования – это реакция (1) – разрыв связи в молекуле хлора и появление радикалов хлора.

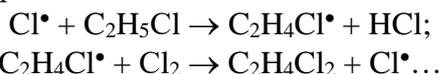
2. Развитие цепи (радикалы атакуют молекулу, при этом появляются новые радикалы).

Радикал хлора атакует этан и вырывает у него атом водорода (получается хлороводород). Далее образовавшийся органический радикал взаимодействует с молекулой хлора, при этом снова получается радикал хлора и основной продукт реакции – хлорэтан.

Получившийся радикал хлора снова атакует другую молекулу этана. Цепь состоит из одних и тех же процессов, повторяющихся много раз. Цепь **неразветвленная**.



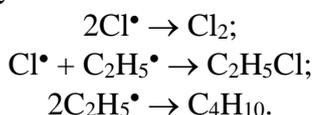
Когда прошел хотя бы один акт превращения, в смеси будет присутствовать хлорэтан. А радикалу хлора безразлично, какую молекулу атаковать – этана или хлорэтана. Будут неизбежно протекать процессы типа:



Они приводят к обязательному присутствию в конечной смеси продуктов дальнейшего хлорирования (а не только монохлорирования).

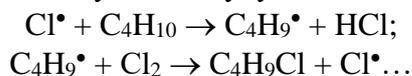
3. Рекомбинация, или обрыв цепи (исчезновение радикалов).

Какие радикалы присутствуют в смеси? Как они могут рекомбинировать?



В результате последнего процесса углеродная цепь удваивается. Следовательно, в конечной смеси будут присутствовать также углеводороды, содержащие вдвое, вчетверо и т.д. больше атомов С.

Радикалу хлора все равно, какую молекулу атаковать: этана или бутана:



Поэтому в конечной смеси обязательно будут продукты хлорирования более сложных углеводородов.

Характерная особенность радикальных реакций – они **никогда** не идут со 100%-ным выходом, т. к. есть множество возможных побочных путей. В итоге всегда образуется смесь, которую нужно разделять.

Рассмотрим **селективность** в радикальном замещении. Какой продукт получится при **бромировании** изобутана $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{Br}$? Если посчитать число атомов водорода при первичных и третичных атомах углерода, то по статистике галоген должен замещать «первичный» атом Н (их больше в 9 раз). На практике бром замещает преимущественно «третичный» атом Н (такого продукта в 50 раз больше). Почему?

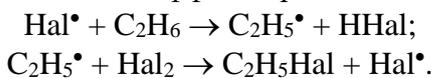
Причина этого – в разной устойчивости промежуточных радикалов. Энергии разрыва связей:

	Е _{св} , кДж/моль
CH ₃ -H	435
CH ₃ CH ₂ -H	410
(CH ₃) ₂ CH-H	397
(CH ₃) ₃ C-H	381

Соответственно, легче всего образуется и наиболее термодинамически стабилен третичный радикал, а наименее стабилен метильный радикал. Поэтому в первую очередь взаимодействие идет по третичному атому углерода.

А какой продукт получится при **хлорировании** изобутана $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ – 2-хлор-2-метилпропан $\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ или 1-хлор-2-метилпропан $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$? Как будет протекать **фторирование** и **иодирование**?

Казалось бы, вопрос ничем не отличается от предыдущего. Но атомы галогена разные! Посмотрим в таблице тепловые эффекты развития цепи:



Hal	F	Cl	Br	I
Q, кДж/моль	431	105	29	-54

Что видно из таблицы? Для иода реакция невыгодна, иод не вступает в реакции радикального замещения. Для фтора же реакция настолько энергична, что этой энергии хватит на разрыв связи C–C (на разрыв CH_3-CH_3 тратится 351 кДж/моль), так что селективное фторирование с участием фтора невозможно, получается тетрафторид углерода.

У хлора не хватает энергии для разрыва связи C–C, но тепловой эффект довольно велик, хлор реагирует активно и не ищет наиболее выгодный путь. В случае хлора замещение происходит статистически, т. е. для изобутана – преимущественно по первичному атому. А у брома тепловой эффект положителен (поэтому реакция идет), но невелик (поэтому бром будет «выбирать», куда ему выгоднее идти).

Однако в рамках экзаменов предполагается, что и хлорирование, и бромирование идет преимущественно в третичное положение, а если такого в молекуле нет – во вторичное. ☺

Разберем задачи.

1. При хлорировании 20 л метана образовалось 40 л хлороводорода. Какой органический продукт преимущественно образовался?

При замещении каждого атома водорода образуется одна молекула HCl. Если HCl получилось вдвое больше, чем было метана, значит, в каждой молекуле метана в среднем заместилось 2 атома водорода:



Итак, получился дихлорметан.

2. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода по массе. При радикальном монохлорировании углеводород образует 2 изомерных алкилхлорида – первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 82,76/12 : 17,24/1 = 1 : 2,5.$$

Простейший углеводород, отвечающий такому соотношению атомов – C_4H_{10} . Этот состав можно реализовать двумя структурами: *n*-бутан и изобутан (метилпропан). Очевидно, что третичный атом есть только в метилпропане $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$.

3. (Заочная олимпиада ФББ, 2004 г.) При хлорировании изобутана хлором на свету получили изобутилхлорид и третичный хлористый бутил в массовом соотношении 2 : 1.

1) Какие продукты и в каком массовом соотношении получатся при хлорировании 2,3-диметилбутана при тех же условиях проведения процесса?

2) Напишите структурные формулы и названия алканов, которые получатся при хлорировании изобутана в качестве побочных продуктов.

1) В изобутане $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ соотношение третичного и первичных водородов 1 : 9. Количество образующегося продукта прямо пропорционально скорости замещения и количеству водородов:

$$\begin{aligned} \nu &\sim \nu \cdot n. \\ 2 &\sim \nu(\text{перв}) \cdot 9; \\ 1 &\sim \nu(\text{трет}) \cdot 1. \end{aligned}$$

Значит, соотношение скоростей замещения при третичном и первичном атомах углерода:

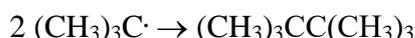
$$v(\text{трет}) : v(\text{перв}) = 1/1 : 2/9 = 4,5 : 1.$$

В 2,3-диметилбутане $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ на 2 «третичных» водорода приходится 12 «первичных». Следовательно, мольное соотношение 2-хлор-2,3-диметилбутана (продукта замещения при третичном атоме углерода) и 1-хлор-2,3-диметилбутана (продукта замещения при первичном атоме углерода в одной из равноценных метильных групп) будет:

$$v(\text{трет}) : v(\text{перв}) = (4,5 \cdot 2) : (1 \cdot 12) = 3 : 4.$$

Согласно условию, нужно перейти от мольного к массовому соотношению. Молярная масса любого замещенного монохлордиметилбутана $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ равна 120,5 г. Поэтому массовое соотношение третичного и первичного продуктов такое же, как и мольное.

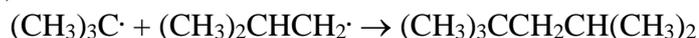
2) Побочными продуктами хлорирования изобутана будут продукты сдвояивания радикалов:



(2,2,3,3-тетраметилбутан);



(2,5-диметилгексан);

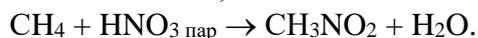


(2,2,4-триметилпентан).

Примеры реакций Sr:

1. **Галогенирование** (рассмотрено выше).

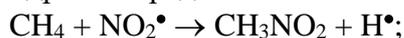
2. **Нитрование** (реакция Коновалова)



При нагревании молекула азотной кислоты разлагается на два радикала:

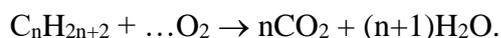


Радикал $\text{NO}_2\cdot$ атакует молекулу метана, образуя нитрометан и радикал водорода, который тут же связывается с гидроксил-радикалом:

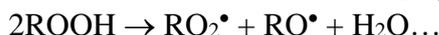
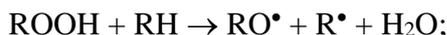


Азотная кислота реагирует и с другими алканами, но при этом образуется множество побочных продуктов окисления с разрывом связей C–C.

3. **Окисление**



Горение углеводородов – пример цепной **разветвленной** реакции. На одной из стадий развития цепи образуется промежуточное пероксидное соединение ROOH , которое распадается по разным путям с образованием двух радикалов, в итоге радикалы размножаются:



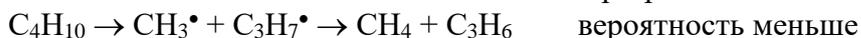
Неконтролируемый рост числа радикалов может привести к взрыву. Помните об этом, используя бытовой газ (в городских сетях – метан, в баллонах – пропан и бутан).

Реакции отщепления

Присоединить что-то к предельным углеводородам невозможно. Но любая связь, даже крепкая, может быть разорвана, поэтому реакции отщепления можно провести. Заметьте: это не значит, что они *характерны* для алканов! Ведь, как мы упоминали выше, связи C–C и C–H очень прочны. Но можно *заставить* алканы вступать в эти реакции.

1. **Термический крекинг** также относится к радикальным процессам.

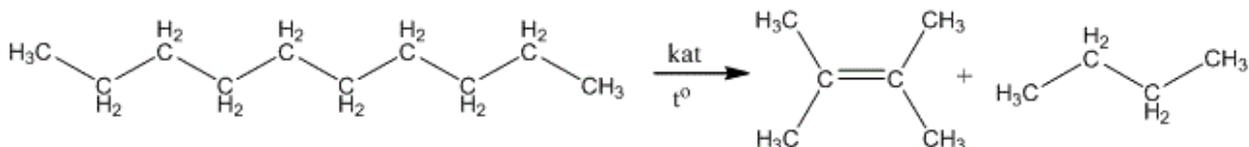
Температура, необходимая для разрыва связи C–C – около 500°C, это и есть температура термического крекинга. При этом молекула рвется примерно посередине, образуются алкан и алкен. Вероятность разрыва по краям меньше.



А каковы основные продукты термического крекинга этана? А пентана?

Основная цель крекинга – получить из тяжелых фракций нефти бензин (углеводороды с числом атомов, как правило, 7–11).

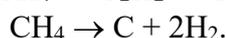
2. **Каталитический крекинг** происходит при чуть более мягких условиях и по другому механизму. Молекулы адсорбируются на поверхности катализатора, связи в них ослабевают, фрагменты молекул могут передвигаться по поверхности. Поэтому каталитический крекинг сопровождается **изомеризацией** – перестройкой углеродного скелета:



Алканы с разветвленным строением имеют более высокие октановые числа, чем алканы с нормальным строением. Использование каталитического крекинга вместо термического улучшает детонационную стойкость получаемого бензина.

В промышленности в реакционную смесь часто добавляют водород, чтобы исключить образование алкенов, присутствие которых в топливе нежелательно (алкены легко окисляются и полимеризуются). Такой вариант проведения процесса называют **гидрокрекингом**.

3. **Пиролиз** – глубокое высокотемпературное разложение углеводородов. Связь C–N короче, а значит, прочнее, чем C–C, поэтому ее разрыв возможен лишь при гораздо более высоких температурах (около 1500°C). При кратком нагревании из метана получается ацетилен, при длительном пиролизе образуется сажа:



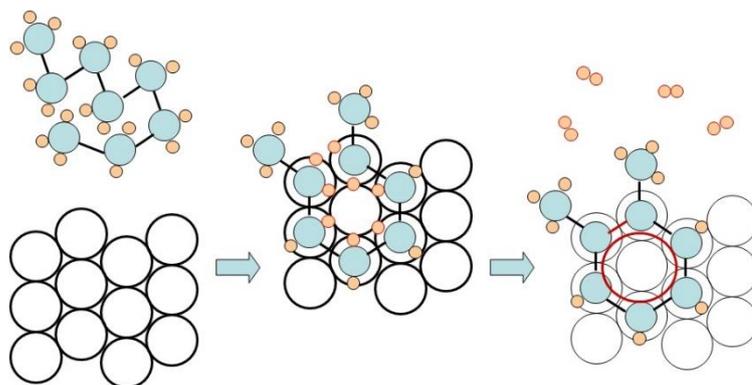
4. **Дегидрирование** – каталитический разрыв связи C–H.



Реакция протекает на поверхности катализатора (Ni, Pt) при нагревании до 500–600°C. Часто допускают ошибку, считая условием реакции повышенное давление – такого нельзя писать ни в коем случае, повышение давления смещает равновесие этой реакции влево (в сторону гидрирования).

5. **Риформинг** – образование ароматических соединений из алканов нормального и близкого к нормальному строения. Формально риформинг похож на дегидрирование, но механизм сложнее и включает выкладывание углеродной цепи по шестиугольнику на катализаторе с гексагональной структурой.



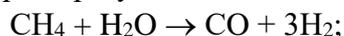


Арены обладают более высокими октановыми числами, чем алканы.

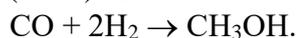
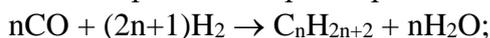
Важный способ переработки природного газа (основной компонент метан) – это его **конверсия** (взаимодействие с кислородом в присутствии паров воды при температурах 800–1000°C). Некаталитическая конверсия дает углекислый газ и водород:



В присутствии катализатора образуется синтез-газ (смесь CO и водорода):



Эту смесь не разделяют, а используют для дальнейших синтезов, получая с разными катализаторами разные продукты – синтин (жидкое топливо), метанол, формальдегид, муравьиную кислоту и др. Реакции протекают при нагревании под давлением:

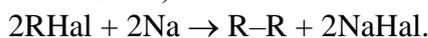


Попробуйте сами написать реакции образования формальдегида и муравьиной кислоты из синтез-газа.

Получение алканов

В промышленности алканы выделяют из нефти и природного газа. Перечислим лабораторные и «бумажные» способы, особое внимание уделяя реакциям, протекающим с изменением длины углеродной цепи, а также синтезу органических веществ из неорганических:

1. Реакция Вюрца (удвоение цепи!):

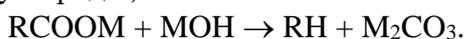


Можно ли получить пропан реакцией Вюрца? Разумеется, он образуется, если взять смесь бромметана и бромэтана. Но выход этой реакции будет не более 50%: ведь статистически бромметан может встречаться с бромметаном, а бромэтан с бромэтаном. На бумаге реакцию записать можно, но проводить ее ради получения пропана нерационально.

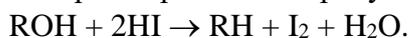
2. Реакция Кольбе – электролиз раствора соли карбоновой кислоты (удвоение цепи минус 2 атома углерода!):



3. Сплавление солей карбоновых кислот и щелочных металлов со щелочами (укорочение цепи на 1 атом углерода!):

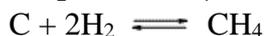
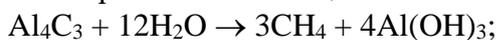


4. Восстановление спиртов при нагревании в присутствии красного фосфора:



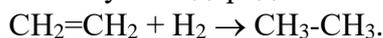
Эту реакцию не спросят на экзамене, но полезно знать, как получить из спирта алкан.

5. Получение метана из неорганических веществ:



(последняя реакция идет в электрической дуге или при сильном нагревании под давлением).

6. Гидрирование непредельных углеводородов:



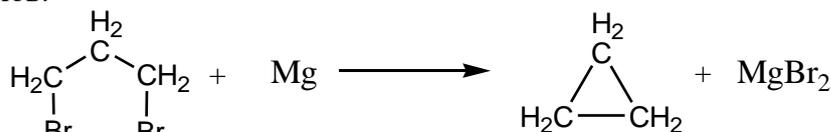
Это реакция, обратная дегидрированию, протекает при нагревании с катализатором под давлением.

Особенности циклоалканов

1. Состав циклоалканов выражается общей формулой не $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, а C_nH_{2n} . Они являются изомерами алкенов.

2. Отличие больших циклов от малых: если большие циклы в целом не отличаются от алканов, то у малых ($\text{C}_3 - \text{C}_4$) в структуре присутствуют искажения и напряжения. Из-за этого малые циклы легко размыкаются, вступая в реакции присоединения (т. е. ведут себя не как алканы, а как алкены).

Основной метод получения циклоалканов – отщепление атомов галогенов от дигалогеналканов:

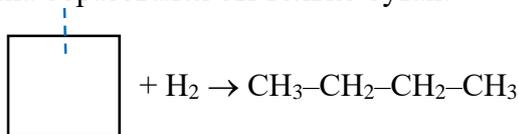


Циклопропан используется как средство для наркоза.

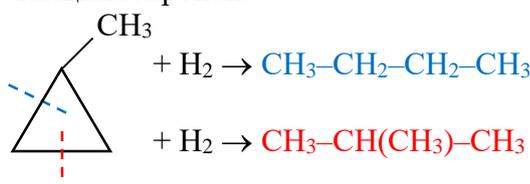
Разберем задачи.

1. Циклическое соединение состава C_4H_8 прореагировало с водородом. При этом образовалась смесь бутана и 2-метилпропана. Определите структурную формулу исходного вещества.

Есть 2 варианта строения исходного вещества – циклобутан и метилциклопропан. При гидрировании циклобутана образовался бы только бутан:



Значит, это был метилциклопропан.

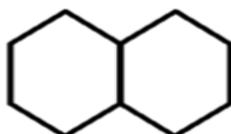


2. Определите брутто-формулу углеводорода, который имеет молекулярную массу меньше 180 и содержит 86,96% углерода по массе. Предложите возможные варианты строения этого углеводорода, если известно, что он имеет в своей структуре только вторичные и третичные атомы углерода и два одинаковых цикла.

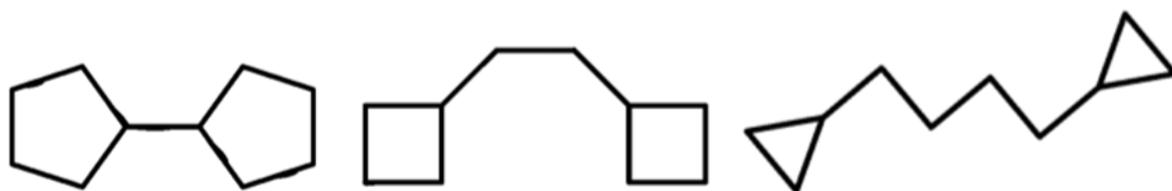
$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 86,96/12 : 13,04/1 = 1 : 1,8 = 5 : 9.$$

Молекула C_5H_9 существовать не может (должно быть четное число атомов H!). Тогда единственный вариант с молярной массой меньше 180 г/моль – $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$.

Раз в структуре нет первичных атомов, то нет углеводородных радикалов за пределами цикла. Простейший случай:

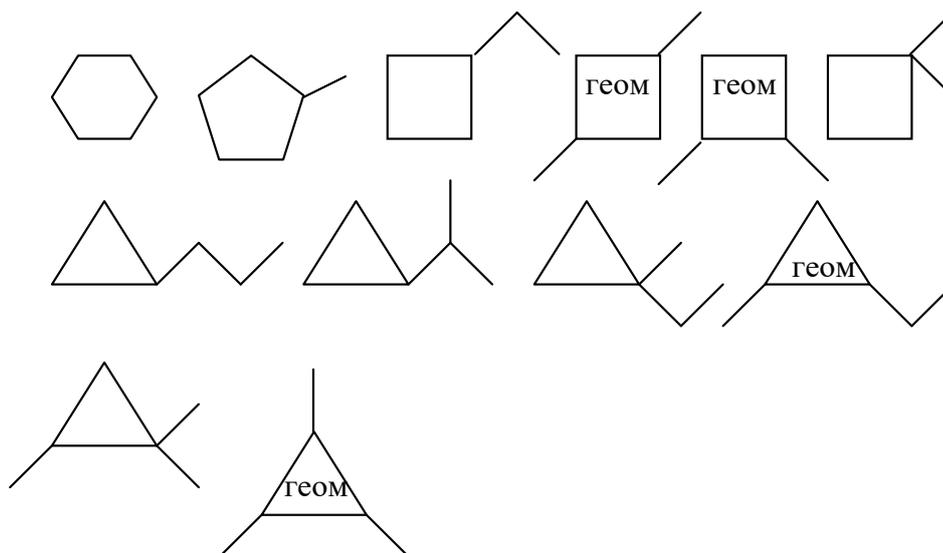


Это вещество называется декалин. Однако есть и другие варианты, когда циклы не соприкасаются друг с другом, а расположены через перемычку (для последних двух веществ вместо структурных формул приведены графы; надеемся, читатель простит нас за это):



3. Изобразите структурные формулы всех циклоалканов состава C_6H_{12} . У каких из них возможна геометрическая изомерия?

Позволим себе воспользоваться графами, а читатель превратит их в структурные формулы (отмечены вещества, имеющие геометрические изомеры):



4. При действии избытка брома на циклоалкан C_5H_{10} образовалось соединение, содержащее 69,6% брома. Каковы возможные структурные формулы исходного углеводорода и продукта?

Вычисления дают брутто-формулу $C_5H_{10}Br_2$. Значит, произошло не замещение, а присоединение. Следовательно, C_5H_{10} не может быть циклопентаном – это либо метилциклобутан, либо замещенные циклопропаны: 1,1-диметилциклопропан, 1,2-диметилциклопропан или этилциклопропан.

