

# Лекция 6

## Химия алканов

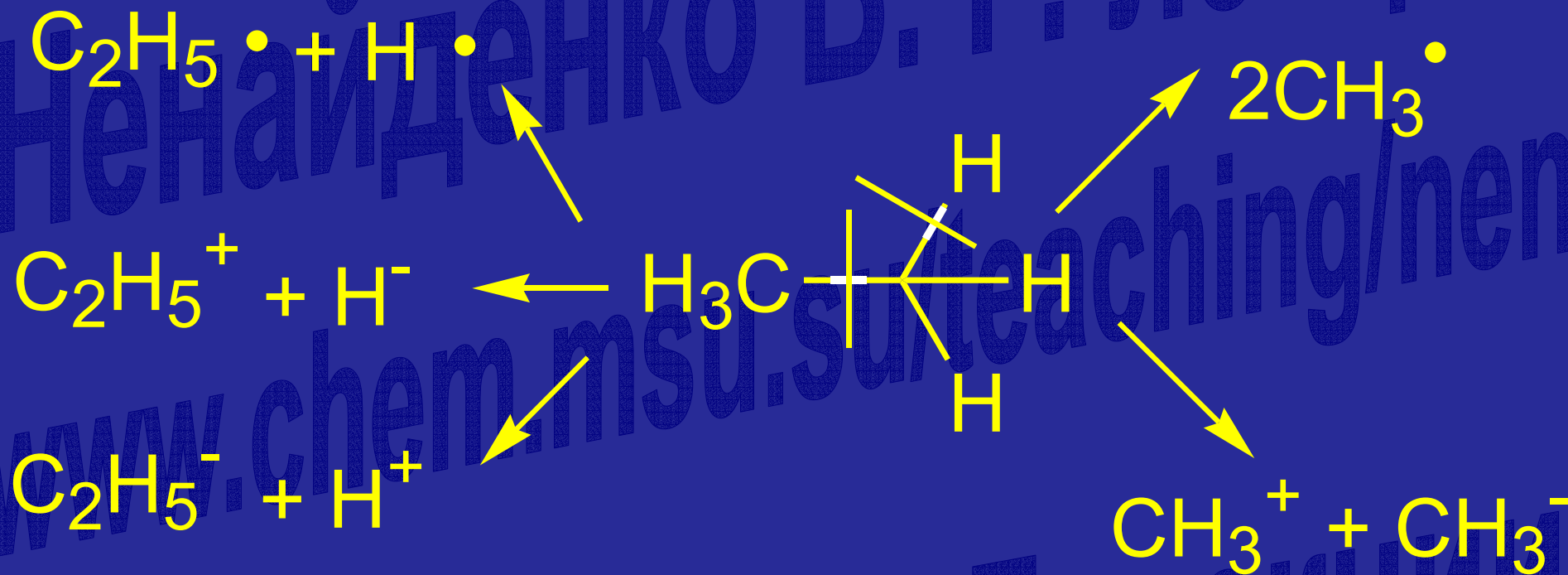
- ◆ *Instantia est mater doctrinae* –  
◆ Упорство – мать науки

- ◆ Химические свойства алканов: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования.
- ◆ Алкильные радикалы и факторы, определяющие их относительную устойчивость и реакционную способность, Селективность радикальных реакций.

[www.chem.msu.su/teaching/en](http://www.chem.msu.su/teaching/en)

Ненайденко В. Г. лекции

# Возможные пути разрыва связей в алканах



$\text{H}-\text{CH}_3$  104 ккал/моль

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  85 ккал/моль





# Зарождение цепи (инициирование)



## Развитие цепи

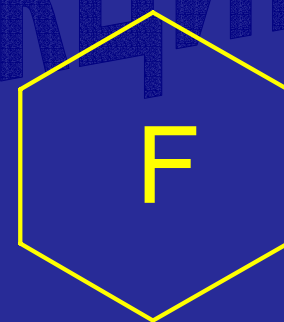
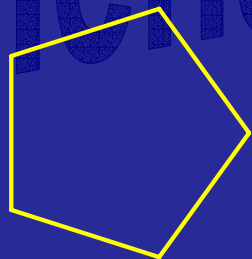


## Обрыв цепи (рекомбинация)



	F	Cl	Br	I
$X_2 \longrightarrow 2X^\bullet$	+37	+58	+46	+36
$X^\bullet + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3^\bullet$	-33	+1	+16	+33
$CH_3^\bullet + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\bullet$	-71	-26	-24	-20
$2X^\bullet \longrightarrow X_2$	-37	-58	-46	-36
$X_2 + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3X$	-104	-25	-8	+13

Фторировать алканы непосредственно нельзя —  
реакция слишком экзотермична

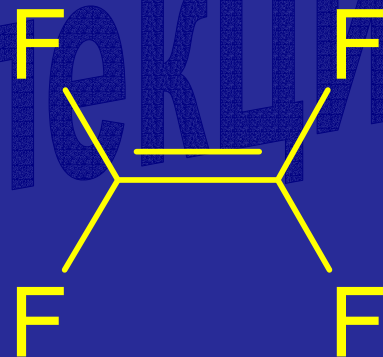




# Фреоны (хладоны)



пиролиз



Хлорирование и бромирование имеют практическое значение, фторирование и иодирование – нет

HI способен восстанавливать связь С-галоген



# Селективность хлорирования



СН-перв - 6  
СН-втор - 4

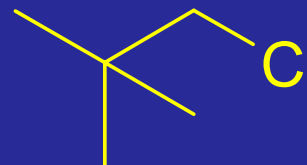
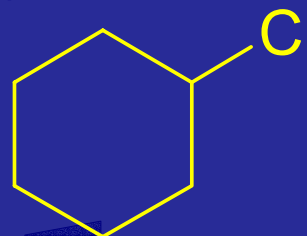
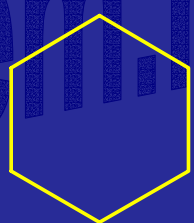
$$\frac{57/2}{43/6} = 4/1$$



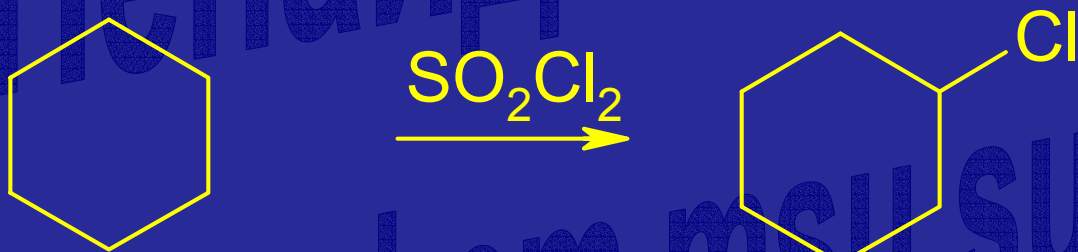
$$\frac{36/1}{64/9} = 5/1$$

# Повышение температуры снижает селективность

Температура	первичный	вторичный	третичный
200	1	3.9	5.1
300	1	3.3	4.4
600	1	1	1



Хлорировать алканы можно также  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$



# Селективность бромирования



97

3



99

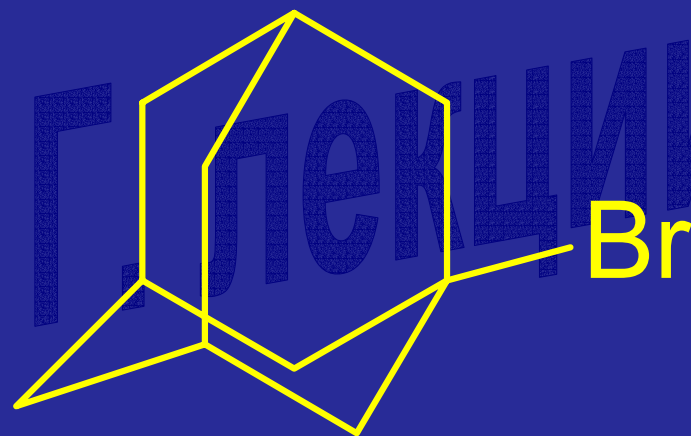
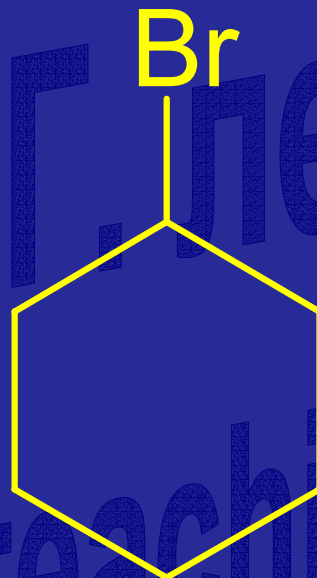
следы

$\text{CH}_3 <$   
1

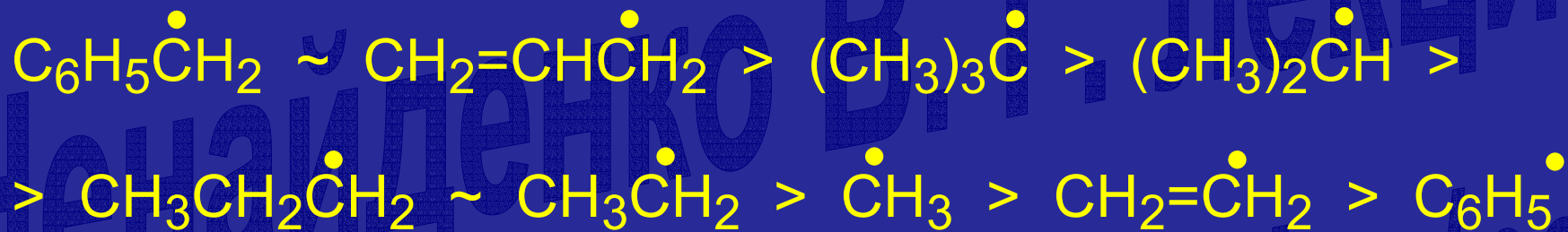
$\text{CH}_2 <$   
100


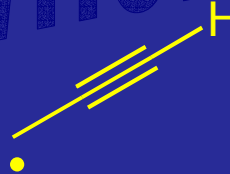
$\text{CH}$   
1600

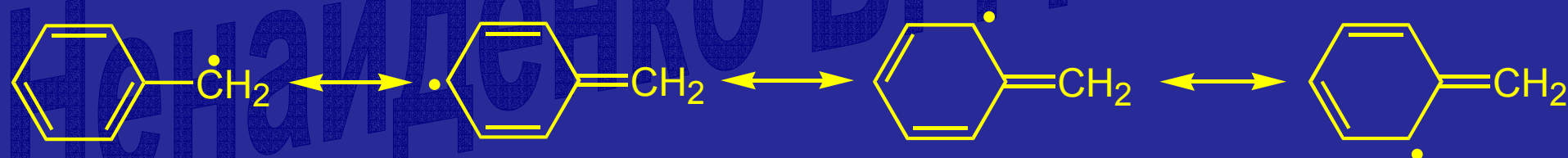
Снижение реакционной способности повышает селективность



# Относительная стабильность радикалов



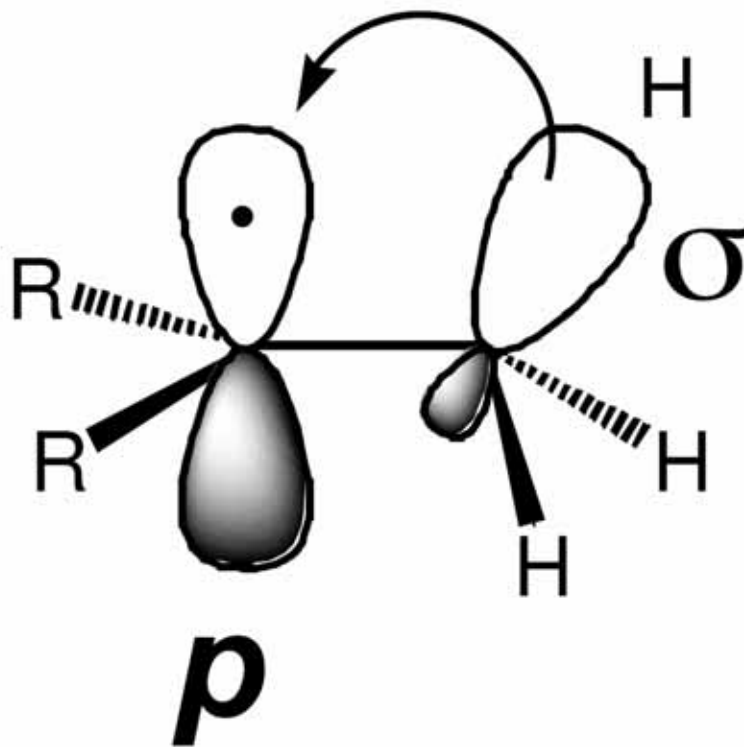
$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{CN}$		
0	2	3	10	11	15	21



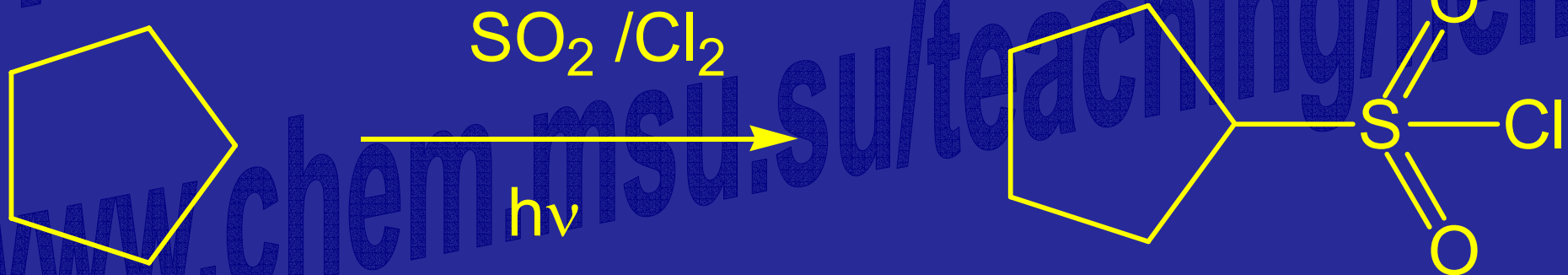




(почти плоский)



# Реакция сульфохлорирования



# Зарождение цепи (инициирование)

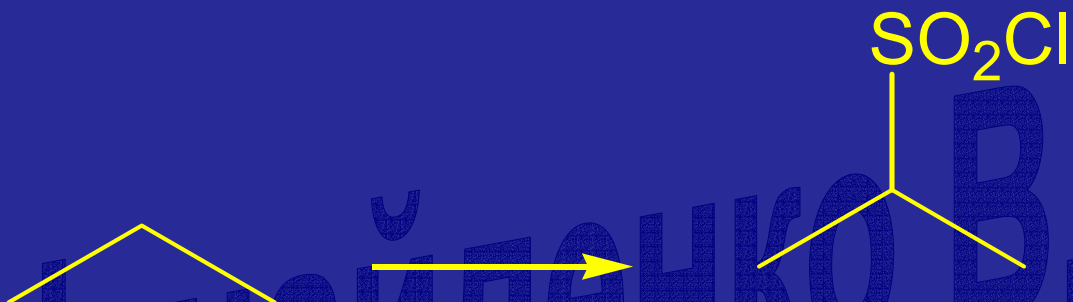


## Развитие цепи

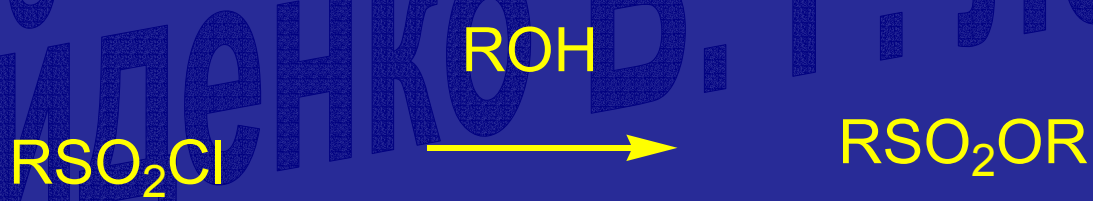
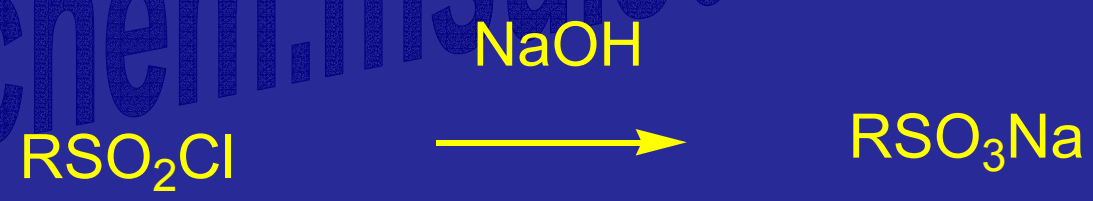


## Обрыв цепи (рекомбинация)





1/1



# Контрольная по стереохимии

30 мин.

[www.chem.msu.su/teaching/nen](http://www.chem.msu.su/teaching/nen)