

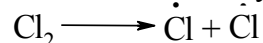
7.6.1. Галогенирование алканов

Реакции галогенирования алканов широко применяются в нефтехимической промышленности, давая важные промежуточные и конечные химические продукты.

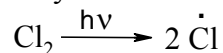
Процессы галогенирования алканов относятся к радикально-цепным реакциям.

Зарождение цепи, состоящее в образовании свободных атомов хлора, может осуществляться несколькими способами; в зависимости от которых различают термическое, фотохимическое и инициированное хлорирование.

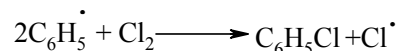
При термическом галогенировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250-300 °С) с одновременным участием стенки сосуда или насадки:



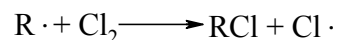
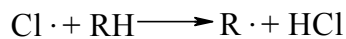
Гомолитический разрыв связи Cl-Cl происходит также при фотохимическом облучении



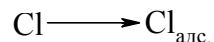
Третий способ зарождения цепи связан с применением инициаторов, способных распадаться с образованием свободных радикалов; в качестве инициатора используется перекись бензоила:



Развитие цепи осуществляется с помощью образовавшегося радикала Cl·



Обрыв цепи происходит на стенке реакционного сосуда или на насадке:



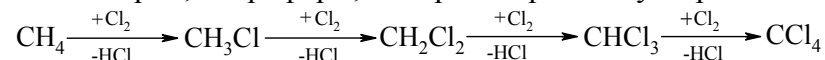
Реакции галогенирования сильно различаются по энергетическим характеристикам. Тепловые эффекты

уменьшаются в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, причём особое место занимают процессы фторирования и йодирования. Действие фтора на органические соединения сопровождается очень большим выделением тепла, превышающим энергии разрыва связей C-C и C-H. Прямое фторирование углеводородов может привести к их глубокому разложению. Но, проводя реакцию в присутствии трёхфтористого кобальта при 200-300 °С можно получить продукты замещения атомов водорода в углеводородах на фтор – перфторалканы, которые являются очень стабильными веществами, и находят применение в промышленности, а также в медицине («голубая кровь»). Получить йодпроизводные углеводородов можно, если проводить реакцию в присутствии окислителей, связывающих выделяющийся йодистый водород.

При галогенировании алкановых углеводородов важное значение имеет направление атаки реагента, приводящее к образованию изомерных алкилгалогенидов. Состав изомеров определяется относительной подвижностью различных атомов водорода. Реакционная способность атомов водорода меняется в следующем ряду:

трет. > втор. > перв.

Под действием хлора могут замещаться один за другим несколько атомов водорода, что приводит к образованию продуктов различной степени галогенирования. Так, из метана получают последовательно метилхлорид, метилхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод:



Промышленный способ хлорирования метана состоит в том, что метан и хлор в соотношении 5:1 смешиваются и подаются в стальную, облицованную бетоном трубу, обогреваемую газом.

При этом образуются одновременно все продукты хлорирования метана и от молярного соотношения зависит, какие из них будут преобладать.

Хлористый метил применяется как растворитель, а также в промышленных синтезах как метилирующий агент. При