

有机化学

甲烷的氯化反应

主讲教师: 杨振平

甲烷的氯化反应



事实:

- (1)室温及暗处不反应,室温但有光可反应;
- (2)大于250℃可反应;
- (3) 用光引发反应, 吸收一个光子可产生几千个氯甲烷;
- (4)有 O_2 存在时反应延迟,过后正常。延迟时间与 O_2 量有关。



什么是反应机理?

反应机制-反应历程 (Reaction Machanism)?

反应机理是对反应过程的详细描述, 应解释以下问题:

- 反应是如何开始的?
- 产物生成的合理途径?
- 经过了什么中间体?

- 反应条件起什么作用?
- 决速步骤是哪一步?
- 副产物是如何生成的?

研究反应机理的意义:

- 了解影响反应的各种因素,最大限度地提高反应的产率。
- 发现反应的一些规律, 指导研究的深入。



—— 自由基取代机理

机理需要解释的几个主要问题:

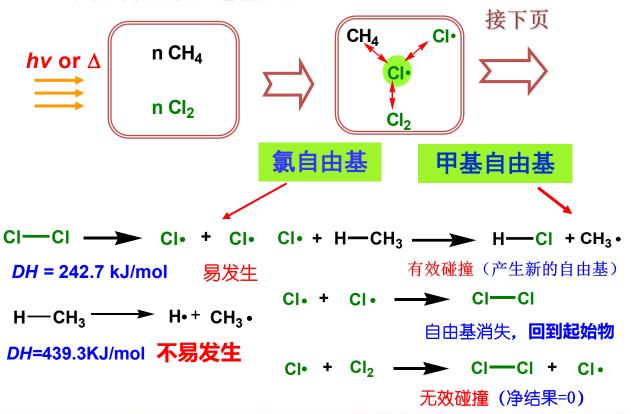
▶产物CH₃CI和HCI生成的合理途径?

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv \text{ or } \Delta} CH_3CI + HCI$$

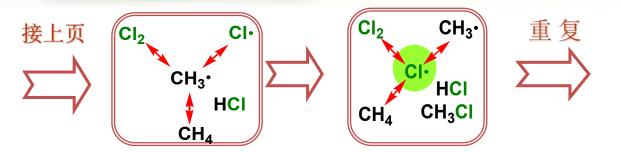
- ▶光或加热的作用?
- \blacktriangleright 反应的<mark>链现象</mark>(为何光照时,吸收一个光子可产生几千个 CH_3CI ?)
- \triangleright 有 O_2 时反应的延迟现象?



1. 甲烷的氯化反应过程分析



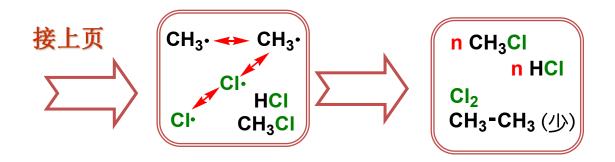




$$CH_3$$
·+ CI — CI — \rightarrow CH_3 — CI + CI · 重复前面反应 有效碰撞(产生 CH_3 CI和 CI ·) CI ·+ H — CH_3 — \rightarrow CI ·+ CH_3 ·— \rightarrow CH_3 — CI — \rightarrow CI ·+ CH_3 ·— \rightarrow CH_3 ·— \rightarrow CH_3 ·+ CH_4

净结果=0





$$CI \cdot + CI \cdot \longrightarrow CI_2$$

 $CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow CH_3CH_3$ 自由基完全消失,
 $反应终止$
 $CH_3 \cdot + CI \cdot \longrightarrow CH_3CI$



2. 机理的表达

(1)
$$CI$$
— CI $\xrightarrow{hv \text{ or } \Delta}$ $CI \cdot + CI \cdot$ 自由基中间体

Step 2 链增长

(2)
$$CI \cdot + H - CH_3 - HCI + CH_3 \cdot$$

(3)
$$CH_3$$
·+ CI — CI — CH_3CI + CI ·

第(2)、(3)步重复进行

Step 3 链终止

$$(5) \quad \text{Cl} \cdot + \quad \text{Cl} \cdot \longrightarrow \quad \text{Cl}_2$$

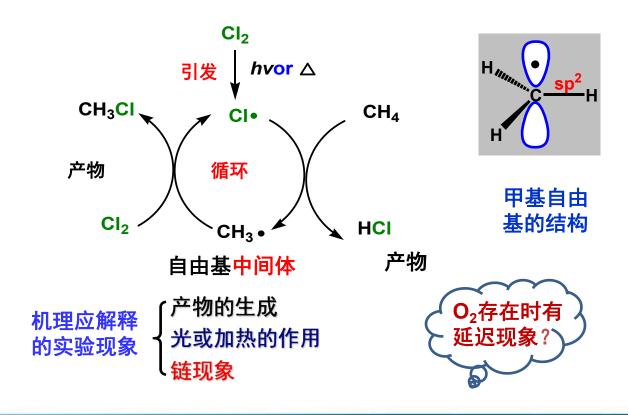
(6)
$$CH_3$$
 + CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3

(7)
$$CH_3 \cdot + CI \cdot \longrightarrow CH_3C$$

自由基型链反应(chain reaction)

選 端に工芸大学 ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

3.机理的循环表达式





4. O_2 存在时反应的延迟现象

O₂: 自由基抑制剂



5. 机理的决速步骤

(1)
$$CI$$
— CI $\xrightarrow{hv \text{ or } \Delta}$ $CI \cdot + CI \cdot$

决速步骤 △H(反应热)

(2)
$$CI \cdot + H - CH_3 \longrightarrow H - CI + \cdot CH_3$$

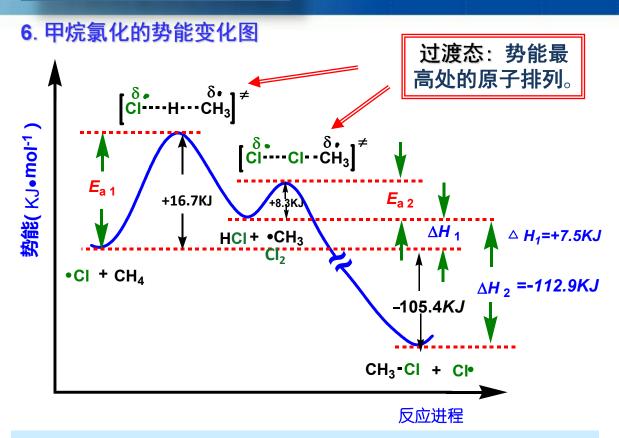
+ **7.5 kJ/mol** 吸热

- 112.9 kJ/mol 放热

(5)
$$CI \cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 - CI$$

(6)
$$CH_3 \cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$





Ea: 活化能 (activation energy); △H:反应热

过渡态与中间体对比



在化学反应中,反应物相互接近,总是先达到一势能最高点(<mark>活化能</mark>,相应结构称为<mark>过渡态</mark>),然后再转变为产物。

步2:
$$CI \cdot + H - CH_3 \longrightarrow [CH_3...H...CI]^{\frac{\delta_{\bullet}}{2}} \longrightarrow HCI + CH_3$$
 "第一过渡态" $Ea_1 = 16.7 \text{ kJ/mol}$ 决速步骤 δ_{\bullet} $\delta_$

过渡态: 反应物转变为产物的中间状态, (推测的)势能最高 处的原子排列,寿命=0,无法测得。

中间体: 反应中生成的寿命较短的分子、离子或自由基,中间体一般很活泼,但可通过实验方法观察到。



自由基型的链反应

