

АЛКАНЫ КАК ОСНОВАНИЯ

В. Д. ШТЕЙНГАРЦ

Новосибирский государственный университет

THE ALKANES AS BASES

V. D. SHTEINGARTS

Experimental and theoretical data about properties of alkanes as bases which as a rule are not considered in organic chemistry courses yet play significant role in the reactivity of these compounds and their industrial processing are given.

Статья знакомит читателя с экспериментальными и теоретическими данными о свойствах алканов как оснований, как правило не рассматривающихся в учебных курсах по органической химии, но играющих большую роль в химических свойствах этих соединений и процессах их промышленной переработки.

ВВЕДЕНИЕ

Насыщенные углеводороды, или алканы, составляют основную часть природного газа и нефти. Примерно 90% добываемого их количества сжигают для получения тепла. Интенсивность потребления алканов как топлива такова, что в скором времени (в историческом масштабе) их запасы будут исчерпаны. Неблагоприятные экологические последствия поступления в атмосферу образующегося при этом углекислого газа ощущаются уже в настоящее время. Для уменьшения остроты проблемы необходимо искать пути более рационального использования алканов. В первую очередь это относится к повышению выхода определенных типов топлива при переработке нефти и улучшению его свойств. В свою очередь, огромная потребность в алканах как в топливе ограничивает их использование, а стало быть, требует экономного расходования в качестве сырья в процессах органического синтеза. В этих процессах алканы селективно превращаются в индивидуальные соединения (этилен, пропилен, бутadiен, бензол, толуол, изомерные ксилолы, соединения с функциональными группами – карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны, спирты, амины), из которых получают полимеры, поверхностно-активные вещества, красители, лаки, лекарства, средства защиты растений и другие материалы и вещества.

При решении этих задач серьезным препятствием является малая химическая активность алканов: для их переработки, как правило, необходимы высокие температуры и катализаторы, зачастую включающие драгоценные металлы и их соединения. Множество реакций подвержено кислотному катализу, эффективность которого зависит от силы кислоты. Поэтому уникальные возможности обнаружения новых реакций, разработки на их основе методов синтеза и промышленных процессов открываются с использованием особо сильных, так называемых суперкислот [1]. Это относится и к процессам переработки алканов.

Взаимодействующее с кислотой соединение является основанием. Однако представить в этом качестве алканы с их высокой устойчивостью к воздействию разнообразных реагентов, в том числе и кислот, непросто.

Поэтому основность алканов заслуживает специального рассмотрения.

КАКИЕ БЫВАЮТ ОСНОВАНИЯ

В классическом понимании [2, 3] основание – вещество, присоединяющее протон с формированием связи по донорно-акцепторному типу [4]. У типичных оснований (анион гидроксила и его аналоги типа RO^- , аммиак и амины $R_1R_2R_3N$, вода и ее аналоги R_1R_2O) способность выступать в качестве донора обусловлена присутствием атома, имеющего неподеленную, то есть не вовлеченную в связь, пару электронов (их часто называют *n*-электронами). Соответственно при кислотном основном взаимодействии реализуется их *n*-основность (схема 1). Проявляющие ее соединения (*n*-основания) являются наиболее сильными в ряду оснований различных типов (о количественной мере основности см. [2, 3]), поскольку образование новой связи в этом случае не требует затрат энергии на разрыв какой-либо другой связи.

Однако основность могут проявлять и молекулы или их фрагменты, в составе которых нет атомов с *n*-электронами, и донорная функция осуществляется за счет электронов, вовлеченных в связь. Энергетически наиболее выгодно использование для образования новой связи электронов высшего энергетического уровня или находящихся на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО [5, 6]). В ненасыщенных углеводородах это электроны углерод-углеродной π -связи [3–5], находящиеся на ВЗМО π -типа (π -электроны, [4, 5]). Соответственно ненасыщенные соединения являются π -основаниями. В кислотно-основном взаимодействии с их участием (см. схему 1) можно выделить две фазы. Сначала происходит как бы прилипание протона к π -электронам таким образом, что в образующемся π -комплексе он располагается на перпендикуляре к линии углерод-углеродной связи, проходящем через ее середину. В результате два атома углерода и атом водо-

рода, как бы образующие треугольник, оказываются связанными двумя электронами, которые находятся на МО, охватывающей все три атома, то есть делокализованной [3]. Поскольку она сформировалась в результате примерно одинакового перекрытия *1s* АО водорода с *2p* АО обоих атомов углерода, ее можно назвать трехцентровой двухэлектронной связью, которая в данном случае поддерживается сохранившейся σ -связью [4–6] между атомами углерода. При этом имевшееся в исходной молекуле π -связывание частично тоже сохраняется, но существенно ослабляется, а два электрона, принадлежавшие образующим π -связь атомам углерода, теперь принадлежит и атому водорода. В свою очередь, привнесенный протоном заряд также распределяется между всеми тремя атомами. В этом и проявляются донорная функция π -связи и акцепторная функция присоединившегося к ней протона.

Молекулы с трехцентровой двухэлектронной связью, а в общем случае с делокализованными МО, электронами и, как в данном случае, зарядами не могут быть отображены одной структурной формулой, построенной в соответствии с основными положениями классической структурной теории с помощью валентных штрихов, соединяющих атомы попарно. Их приходится представлять в виде “резонансного” набора (см. [4, 8]) классических структур, отличающихся перестановкой валентных штрихов, или использовать “неклассические” изобразительные средства, например пунктирные линии, как это показано на схеме 1.

Во второй фазе атом водорода π -комплекса смещается к одному из атомов углерода, образуя с ним нормальную σ -связь. Можно сказать, что при этом π -комплекс трансформируется в σ -комплекс (см. схему 1). Поскольку π -связь между атомами углерода полностью разрывается, второй атом углерода фактически лишается электрона. В отличие от π -комплекса σ -комплекс может быть достаточно удовлетворительно отображен одной классической структурной формулой, в которой атом углерода, сформировавший новую C–H-связь, имеет нормальное координационное число 4, а атом углерода, теряющий электрон, уменьшает свое координационное число до 3 и приобретает единичный положительный заряд. Подобные частицы в общем случае называются карбокатионами.

Приведенные представления о механизме присоединения протона к кратной связи могут быть обобщены на кислотно-основные взаимодействия π -оснований и иных, нежели протон, кислот Льюиса [1–4]. Они приложимы к многочисленным реакциям ненасыщенных углеводородов, в ходе которых образуются карбокатионы. Ненасыщенные углеводороды (алкены, полиены, арены) – довольно слабые основания, проявляющие это свойство лишь при взаимодействии

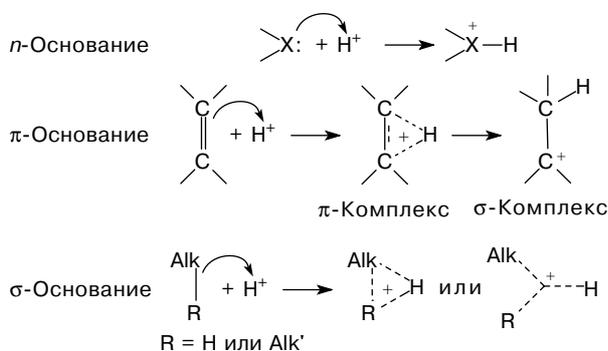


Схема 1. Различные типы оснований

с весьма сильными кислотами. Так, присоединение к алкенам по уравнению (1), включающее рассмотренное выше взаимодействие π -связи с протоном, характерно для кислот, имеющих функцию кислотности [1] начиная с $H_0 \approx -3$ (например, трифторуксусная кислота CF_3COOH)



В молекулах алканов нет ни n -, ни π -электронов, а есть только электроны, вовлеченные в σ -связи C—C и C—H (σ -электроны, находящиеся на связывающих σ -МО [3, 4], не считая электронов, находящихся на $1s$ АО атомов углерода). Энергетический уровень этих электронов в шкале, характерной для органических молекул, столь низок, что тенденция к их вовлечению в дополнительное связывание и соответственно σ -основность алканов очень слабы и обнаруживаются лишь при их взаимодействии с суперкислотами. С участием σ -электронов оно в принципе описывается аналогично тому, как это выше было представлено для взаимодействия протона с π -основаниями: в первой фазе он “прилипает” к σ -электронам алкана с формированием треугольника (см. схему 1), состоящего в данном случае из двух непосредственно связанных атомов молекулы алкана (C—C или C—H) и присоединившегося протона (в общем случае атома, обуславливающего электроноакцепторную функцию кислоты Льюиса). В результате сопутствующей этому делокализации электронов σ -связи она частично разрывается. Поскольку связи в алканах весьма прочны, это требует значительных и существенно больших, чем в случае π -оснований, затрат энергии. В этом и заключена главная причина того, что σ -основания являются наиболее слабыми в рассмотренном ряду.

ПРОТОНИРОВАННЫЕ АЛКАНЫ

Присоединение протона к C—H-связи метана по реакции (2) ($n = 1$) приводит к образованию катиона CH_5^+ . Из этого простейшего примера видно, что протонированный алкан содержит атом углерода, формально проявляющий валентность 5. Это несоответствие одному из основных



положений классической структурной теории находит объяснение в рамках современной квантовой теории строения атомов и молекул. Для этого необходимо допустить перекрывание не двух, как при формировании двухцентральной связи, изображаемой в структурных формулах валентным штрихом (локализованная связь [3]), а большего числа атомных орбиталей (АО). В рассматриваемом случае связывание атома углерода с двумя из пяти присутствующих в катионе CH_5^+ атомов

водорода может быть описано как результат перекрывания sp^3 -гибридной АО углерода с $1s$ АО этих атомов водорода так, как показано на схеме 2. При этом считается, что один из них происходит от присоединившегося протона, а потому не вносит электронов в систему трех МО [4, 5], возникающих в результате такого перекрывания. Таким образом, связывание трех атомов обеспечивается двумя электронами, входившими до присоединения протона к метану в его C—H-связь, а теперь располагаются на низшей по энергии МО фрагмента CH_2 , возникшего в результате протонирования. Эта МО охватывает ядра трех атомов (схема 2), а потому является делокализованной.

При переходе от метана к его гомологам возникает разнообразие возможных мест присоединения протона. Во-первых, начиная с пропана появляется неэквивалентность C—H-связей. Во-вторых, электроны углерод-углеродных связей, подобно электронам C—H-связей, могут обуславливать σ -основность молекулы. В обоих случаях существенно неэквивалентность протонируемых связей, вытекающая из различия в числе алкильных групп при атоме углерода. Присоединение протона к C—C-связи с формированием трехцентральной двухэлектронной связи C_2H может быть схематически отображено подобно тому, как это представлено на схеме 2 для

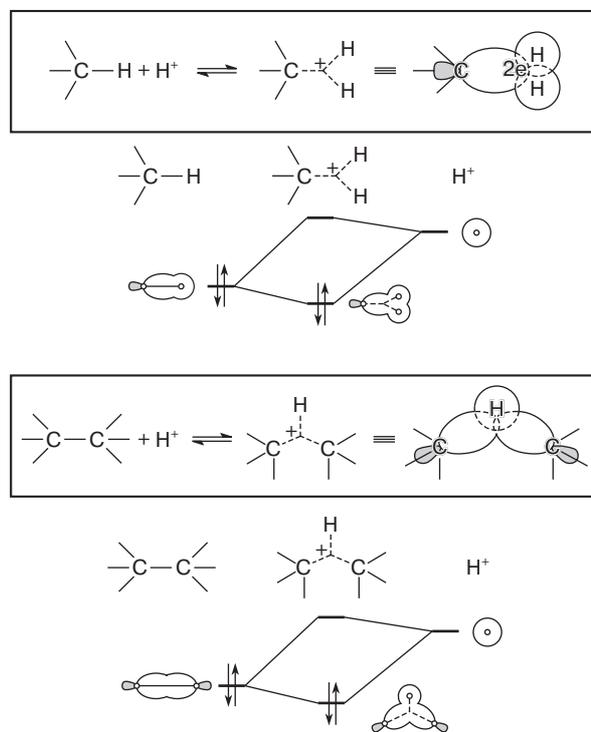


Схема 2. σ -Основность алканов

фрагмента CH_2 . Все это означает возможность существования протонированных алканов с общей для нециклических соединений этого типа формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ и специфической изомерией, обусловленной присоединением протона к структурно неэквивалентным σ -связям исходного алкана.

Нетрудно видеть, что в отличие от протонирования алкенов формирующаяся в данном случае трехцентровая двухэлектронная связь не поддерживается дополнительной σ -связью между участвующими в ней фрагментами. По этой причине при превращении протонированного алкана, подобном переходу от π - к σ -комплексу в случае алкенов, весьма легко происходит его распад на две частицы, сопровождающийся трансформацией пятикоординированного атома углерода в четырех- или трехкоординированный. В сочетании с низкой основностью алканов это не позволяет получить и охарактеризовать протонированные алканы как индивидуальные соединения в виде солей с какими-либо анионами или накопить их в среде суперкислоты в концентрации, достаточной для исследования с применением спектральных методов (см. [9]). Поэтому представления об их строении основываются на результатах расчетов методами квантовой химии (см. [5]). Согласно этим результатам, для катиона CH_5^+ энергетически наиболее выгодной является пространственная структура, представленная на схеме 3. Приведенные на ней расстояния между ядрами в этой структуре соответствуют тому, что три из пяти атомов водорода образуют локализованные связи $\text{C}-\text{H}$, практически не отличающиеся от связей в молекуле метана. Два других отстоят от атома углерода и друг от друга существенно дальше, чем соответственно в молекулах метана и водорода. Однако первое отличие несколько больше, чем второе, что позволяет рассматривать ион CH_5^+ как продукт присоединения не столько протона к молекуле метана, сколько метильного катиона CH_3^+ к молекуле водорода. По данным расчетов, последняя реакция в газовой фазе экзотермична на 35–42 ккал/моль. Тем самым иллюстрируется возможность обобщить представления о кислотно-основных взаимодействиях с участием σ -оснований на иные типы σ -связей и кислот Льюиса, каковыми в данном случае являются соответственно σ -связь в молекуле водорода и метильный катион. (В этой связи уместно отметить, что наиболее простым случаем такого взаимодействия является, по-видимому, протонирование молекулы водорода с образованием иона H_3^+ , молекула которого по результатам расчетов является правильным треугольником.) Результаты расчета предсказывают также, что форма 1 (см. схему 3) обладает лишь незначительно меньшей энергией (более устойчива), чем формы, возникающие из нее при повороте фрагмента CH_2 относительно пло-

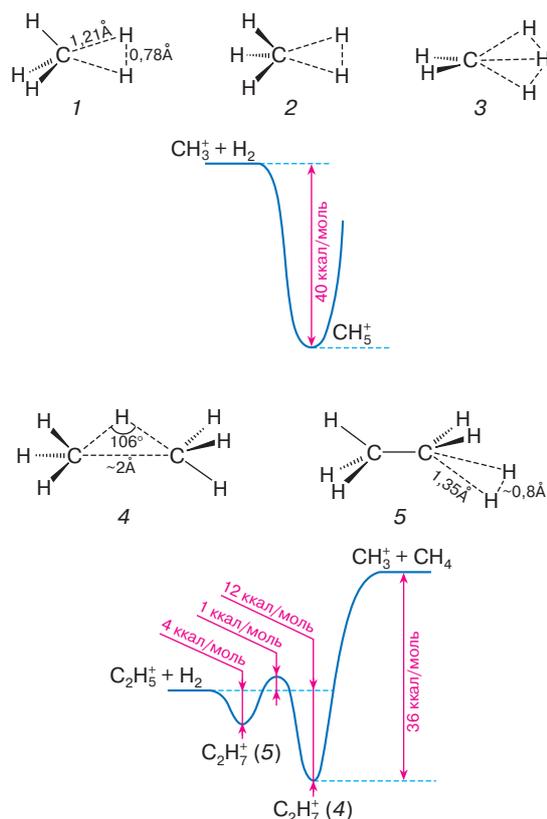


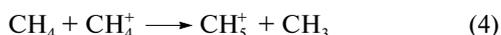
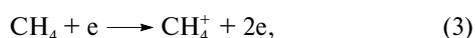
Схема 3. Протонированные алканы

скости, соответствующей трехцентрковой связи CH_2 , например форма 2, соответствующая повороту на 30° . Преодолеваемый при этом энергетический барьер не превышает 0,1 ккал/моль, что позволяет двум указанным фрагментам молекулы свободно вращаться друг относительно друга. Кроме того, лишь немногим менее устойчиво (на ~ 1 ккал/моль), а потому легко реализуемо состояние с геометрией, отвечающей форме 3. А это означает, что индивидуальные атомы водорода в катионе CH_5^+ не фиксированы в положениях, которые они занимают в форме 1, и происходит их быстрое перепутывание.

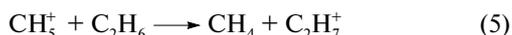
Для протонирования этана расчет предсказывает образование двух частиц, отвечающих присоединению протона соответственно к $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{H}$ -связям и отображаемых структурами 4 и 5 на схеме 3. Геометрические параметры первой из них таковы, что ее с равным основанием можно считать образующейся в результате как протонирования этана по $\text{C}-\text{C}$ -связи, так и присоединения метильного катиона CH_3^+ к $\text{C}-\text{H}$ -связи метана. Последняя реакция должна быть экзотермичной на 31–38 ккал/моль. Эта структура на 7 ккал/моль стабильнее структуры 5, в которой присутствует трехцентровая

связь CH_2 с геометрией, подобной рассмотренной выше для протонированного метана CH_5^+ . Поэтому на основании приведенных выше соображений эту частицу можно считать продуктом присоединения этильного катиона C_2H_5^+ к молекуле водорода. Рассмотренные примеры дают достаточное представление о строении протонированных алканов.

Первые свидетельства реальности существования ионов состава $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ были получены при изучении взаимодействия алканов с обладающими большой кинетической энергией электронами в ионизационной камере масс-спектрометра (о методе масс-спектрометрии см. [7]). В случае метана протекают следующие превращения:



Реакция (3) – образование молекулярного иона метана, который далее участвует в реакции (4) как С–Н-кислота по отношению к метану, выступающему в роли С–Н-основания. Если присутствует этан, происходит перенос на него протона с протонированного метана CH_5^+ :



Из этого следует, что по крайней мере в газовой фазе этан является более сильным основанием, чем метан.

С помощью метода масс-спектрометрии были определены константы равновесия и соответственно теплоты реакций [10] переноса протона с различных катионных частиц на углеводороды в газовой фазе. С использованием этих данных рассчитано сродство алканов к протону (РА – от англ. proton affinity) – теплота реакции диссоциации (6), количественно характеризующая частицу В как основание:



Сопоставляя эти величины, можно получить представление об относительной силе оснований различных типов:

Тепловой эффект реакций $\text{ВН}^+ \rightleftharpoons \text{В} + \text{H}^+$ в газовой фазе (сродство к протону (РА) основания В)

В	РА, ккал · моль
NH_3	202
H_2O	170
Этилен, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	160
Ацетилен, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	152
Этан, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	140
Метан, CH_4	128
H_2	101

Видно, что алканы (в данном случае метан, этан) являются более слабыми основаниями, чем π -основания (этилен, ацетилен), а последние, в свою очередь, значительно уступают типичным n -основаниям (вода, аммиак). Еще более слабым, чем алканы, σ -основанием является молекулярный водород.

Среди превращений, претерпеваемых алканами в масс-спектрометре помимо ионизации по уравнению (3), есть и такие, которые приводят к образованию алкильных катионов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$, например



Осуществление этих превращений в присутствии молекулярного водорода позволяет изучать энергетику к образования в газовой фазе частиц $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ по реакции алкильных катионов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ как кислот Льюиса с водородом как σ -основанием по уравнению



Найдено, что образование протонированного метана CH_5^+ из метильного катиона CH_3^+ и молекулы водорода экзотермично на 40 ккал/моль. Аналогичное взаимодействие с участием этильного катиона C_2H_5^+ приводит к образованию двух изомерных частиц состава C_2H_7^+ . Энергетика этих реакций, а также приводящей к иону C_2H_7^+ реакции метильного катиона CH_3^+ с метаном показана на схеме 3. Эти экспериментальные результаты вполне согласуются с приведенными выше результатами расчетов.

ПРОЯВЛЕНИЯ ОСНОВНОСТИ АЛКАНОВ В СУПЕРКИСЛОТАХ

Взаимодействие алканов как слабых оснований с суперкислотой, приводящее к образованию протонированных алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$, существенно обратимо. Обратная реакция может быть представлена как разрыв компоненты трехцентровой связи, изображаемой пунктирной линией, идущей к присоединившемуся протону [путь a на схеме 4, 1]. Следует, однако, иметь в виду, что все три объединяемые этой связью фрагмента молекулы принципиально равнозначны, так что подобным образом могут разрываться и другие ее компоненты. Этот разрыв аналогичен второй фазе рассмотренного выше протонирования алкена, в ходе которой протон полностью смещается к одному из двух других фрагментов с формированием σ -связи, с той существенной разницей, что в данном случае завершается разрыв и происходит инициируемое протоном расщепление (протолиз) σ -связи, присутствовавшей в исходном алкане. При этом молекула протонированного алкана распадается на две частицы: новую нейтральную молекулу и катион (путь b на схеме 4, 1).

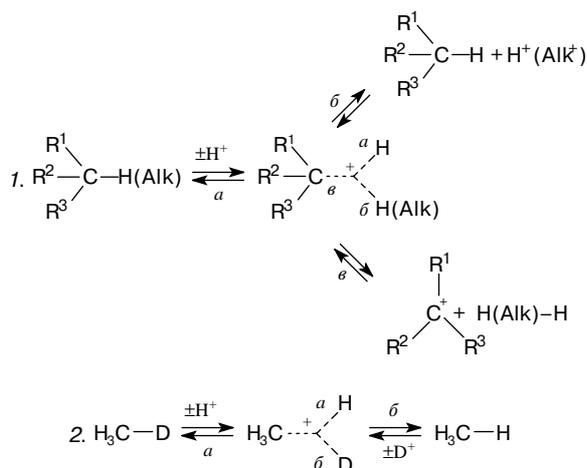
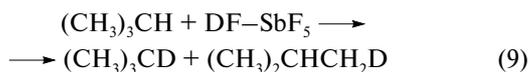


Схема 4. Превращения протонированных алканов

Отрыв протона от протонированного метана CH_5^+ с образованием метана осуществляется существенно легче, чем распад на молекулярный водород и метильный катион CH_3^+ . В этом случае протонирование алкана не может быть распознано по образованию каких-либо новых соединений. Чтобы это сделать, прибегли к приему изотопного замещения, находящему широкое применение при изучении механизмов реакций. С этой целью дейтерометан CH_3D – метан, в молекуле которого атом основного изотопа водорода, протия, замещен атомом его более тяжелого изотопа, дейтерия, ввели во взаимодействие с суперкислотой ($HF-SbF_5$ или HSO_3F-SbF_5 ; о причинах сверхсильной кислотности этих комплексов см. в [1]) при комнатной температуре и наблюдали замещение дейтерия на протий с образованием метана CH_4 . В соответствии со схемой 4, 2 это превращение включает чередование стадий присоединения протона к связи $C-D$ с образованием катиона CDH_4^+ и отщепления от последнего дейтерона. Естественно, что в соответствии с этой схемой изотопный обмен реализуется и в обратном варианте обмена протия, присутствующего в алкане, на дейтерий, источником которого является дейтеросуперкислота.

Подобно метану его гомологи также претерпевают изотопный обмен в суперкислотах. Например, после пропускания изобутана через раствор SbF_5 в DF при $0^\circ C$ обнаруживаются сопоставимые количества изотопных продуктов обмена протия на дейтерий при третичном атоме углерода и в метильной группе:



Таким образом, реакция изотопного обмена является проявлением основности алканов, сигнализирую-

щим о присоединении протона (дейтерона) к σ -связи ($C-D$) $C-H$. При этом, как показывает пример изобутана, σ -основность мало зависит от числа алкильных групп при атоме углерода.

Превращения, которые могут претерпевать алканы в суперкислотах, не ограничиваются реакцией изотопного обмена. При переходе от метана к его гомологам облегчается распад протонированного алкана с разрывом той компоненты трехцентровой связи, которая исходит от атома углерода (путь β на схеме 4, 1). При этом в зависимости от того, подвергается ли протолизу $C-H$ или $C-C$ -связь исходного алкана C_nH_{2n+2} , образуется алкильный катион $C_mH_{2m+1}^+$ с тем же ($m = n$) или меньшим ($m < n$) числом атомов углерода и нейтральная частица – соответственно молекула водорода или алкана $C_{(n-m)}H_{2(n-m)+2}$ с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном алкане. Тем самым инициируются разнообразные превращения алканов, обусловленные трансформацией образующихся из них под действием суперкислот карбокатионов и лежащие в основе многих процессов их промышленной переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнгарц В.Д. Суперкислоты // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 3. С. 81–87.
2. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Там же. 1996. № 12. С. 32–40.
3. Кукушкин Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии // Там же. 1998. № 1. С. 28–32.
4. Штейнгарц В.Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений. // Там же. 1996. № 7. С. 47–58.
5. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: основные идеи и важные следствия // Там же. № 12. С. 32–40.
6. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия. М.: Просвещение, 1992.
7. Гузей Л.С., Сорокин В.В., Сурица Р.П. Химия. М.: Дрофа, 1995.
8. Штейнгарц В.Д. Ароматичность // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 6. С. 54–61.
9. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии // Там же. 1996. № 5. С. 35–40.
10. Полторак О.М. Современные теории химии и изучение химии в школе // Там же. 1995. № 1. С. 50–56.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

Виталий Давидович Штейнгарц, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии НГУ, зав. лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Института органической химии СО РАН, лауреат Ленинской премии. Область научных интересов – химия ароматических и элементоорганических соединений, физическая органическая химия. Автор более 250 статей и трех монографий.