**Лекція 2. Хімічні властивості алканів.**

Алкани мають низьку хімічну активність. Це пояснюється тим, що зв'язки C-H і C-C відносно міцні, і їх складно зруйнувати. Оскільки C-C зв'язки неполярні, а зв'язку С-Н малополярні, то обидва види зв'язків малополяризуємі і відносяться до σ-виду, їх розрив найбільш вірогідний по гомолітичному механізму, тобто з утворенням радикалів.

1. Реакції радикального заміщення:

***Галогенування***

Галогенування алканів протікає по радикальному механізму. Для ініціювання реакції необхідно суміш алкана і галогену опромінити УФ-світлом або нагріти. Хлорування метану не зупиняється на стадії утворення хлорометану (якщо взяті еквімолярні кількості хлору і метану), а призводить до утворення всіх можливих продуктів заміщення, від хлорометану до тетрахлорометану. При хлоруванні інших алканів утворюється суміш продуктів заміщення Гідрогену у різних атомів Карбону. Співвідношення продуктів хлорування залежить від температури. Швидкість хлорування первинних, вторинних і третинних атомів залежить від температури, при низькій температурі швидкість зменшується в ряді: третинний, вторинний, первинний. При підвищенні температури різниця між швидкостями зменшується до тих пір, поки не стає однаковою. Крім кінетичного фактора на розподіл продуктів хлорування впливає статистичний фактор: ймовірність атаки хлором третинного атома вуглецю в 3 рази менше, ніж первинного та в два рази менше ніж вторинного.

CH4 + Cl2 → CH3Cl + HCl (хлорометан)

CH3Cl + Cl2 → CH2Cl2 + HCl (дихлорометан)

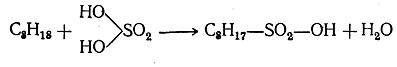
CH2Cl2 + Cl2 → CHCl3 + HCl (трихлорометан)

CHCl3 + Cl2 → CCl4 + HCl (тетрахлорометан).

З фтором і хлором реакція може протікати з вибухом, в таких випадках галоген розбавляють азотом.

***Сульфування***

Сульфатна кислота при звичайній температурі не діє на парафіни; при високій температурі діє як окисник. При слабкому нагріванні сульфатна кислота може діяти на парафінові вуглеводні (особливо на вуглеводні ізобудови, що містять групу СН), утворюючи сульфокислоту і воду (реакція сульфування):



***Сульфохлорування***

При спільній дії сірчистого ангідриду і хлору при освітленні ультрафіолетовим випромінюванням або під впливом радикальних каталізаторів відбувається заміщення атома Гідрогену з утворенням так званих сульфохлоридів (реакція сульфохлорування):

http://www.xumuk.ru/organika/02-35.gif

***Нітрування (реакція Коновалова)***

Алкани реагують з 10% розчином нітратної кислоти або нітроген оксидом N2O4 в газовій фазі при температурі 140 ° і невеликому тиску з утворенням нітропохідних. Реакція так само підпорядковується правилу Марковникова.

RH + HNO3 = RNO2 + H2O

тобто один з атомів водню замінюється на залишок NO2 (нітрогруппа) і виділяється вода.

Особливості будови ізомерів сильно впливають на перебіг цієї реакції, так як найлегше вона йде до заміщення на нітрогрупу атома Гідрогену в залишку СН (який присутній лише в деяких ізомерах), менш легко заміщується водень в групі СН2 і ще важче - в залишку СН3.

Парафін досить легко нітруються в газовій фазі при 150-475 °С NO2 або парами нітратної кислоти; при цьому відбувається частково і окислення.

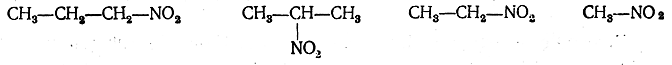
При нітруванні метану утворюється майже виключно нітрометан:

http://www.xumuk.ru/organika/02-30.gif

Нітратна кислота при звичайній температурі майже не діє на парафінові вуглеводні. При нагріванні ж діє головним чином як окислювач. Однак, як знайшов М. І. Коновалов (1889), особливо добре йде реакція нітрування зі слабкою нітратною кислотою при нагріванні і підвищеному тиску. Реакція нітрування виражається рівнянням.

http://www.xumuk.ru/organika/02-29.gif

Наступні за метаном гомологи дають суміш різних нітропарафінов внаслідок попутно йде розщеплення. При нітруванні етану утворюється нітроетан СН3-СН2-NO2 і нітрометан СН3-NO2. З пропану утворюється суміш нітропарафінов:



Нітрування парафінів в газовій фазі тепер здійснюється в промисловому масштабі.

1. Реакції окислення:

Кисень і сильні окисники, такі, як хромова кислота і перманганат, при звичайній температурі майже не діють на парафінові вуглеводні. При підвищеній температурі сильні окисники повільно діють на насичені вуглеводні таким чином, що в якомусь місці молекули розривається зв'язок між атомами Карбону і молекула розпадається на окремі залишки, які окиснюються при цьому в органічні кислоти. Ці кислоти завжди містять в молекулі менше число атомів вуглецю, ніж вихідний вуглеводень. Реакції окиснення є завжди реакціями розпаду (розщеплення) молекули вуглеводню.

***Горіння***

Основною хімічною властивістю насичених вуглеводнів є реакція горіння, наприклад:

CH4 + 2O2 → CO2 + 2H2O + Q

***Каталітичне окислення***

Можуть утворюватися спирти, альдегіди, карбонові кислоти.

2CH4 +O2=2CH3OH

1. Термічні перетворення алканів:

***Розклад***

Реакції розкладу відбуваються лише під впливом високих температур. Підвищення температури призводить до розриву карбонового зв'язку і утворення вільних радикалів.

CH4 → C + 2H2 (t > 1000  0C)

C2H6 → 2C + 3H2

***Крекінг***

При нагріванні вище 500 ° C алкани піддаються піролітичному розкладу з утворенням складної суміші продуктів, склад і співвідношення яких залежать від температури і часу реакції. При піролізі відбувається розщеплення карбон-карбонових зв'язків з утворенням алкільних радикалів. У 1930-1950 рр. піроліз вищих алканів використовувався в промисловості для отримання складної суміші алканів і алкенів, що містять від п'яти до десяти атомів вуглецю. Він отримав назву «термічний крекінг». За допомогою термічного крекінгу вдавалося збільшити кількість бензинової фракції за рахунок розщеплення алканів, що містяться в газовій фракції (10-15 атомів С в карбоновому скелеті) і фракції солярового масла (12-20 атомів С). Однак октанове число бензину, отриманого при термічному крекінгу, не перевищує 65, що не задовольняє вимогам умов експлуатації сучасних двигунів внутрішнього згоряння. В теперішній час в промисловості термічний крекінг повністю витіснено каталітичним крекінгом, який проводять в газовій фазі при більш низьких температурах - 400-450 ° С і низькому тиску - 10-15 атм на алюмосилікатному каталізаторі, який безперервно регенерується за рахунок спалювання коксу, який утворюється на ньому в струмі повітря. При каталітичному крекінгу в отриманому бензині різко зростає вміст алканів з розгалуженою структурою.

Для метану: CH4→С+2H2 — при 1000  0C

Частковий крекінг: 2CH4→C2H2 +3H2 — при 1500  0C

***Дегидрирование***

Утворення алкена і виділення водню. Умови протікання: 400 - 600 0C, каталізатори - Pt, Ni, Al2O3, Cr2O3

C2H6 → C2H4 + H2

1. Конверсія метану «синтез-газ»

CH4 + H2O → CO + H2 - каталізатор Ni ("CO + H2" синтез-газ")

З марганцевокислим калієм (KMnO4) і бромної водою (Br2) алкани не взаємодіють.

1. Ізомеризація.

Під впливом каталізаторів при нагріванні вуглеводні нормальної будови піддаються ізомеризації - перебудові карбонового скелета з утворенням алканів розгалуженого будови.

CH3–CH2–CH2–CH2–CH3(пентан)CH3–CH(CH3)–CH2–CH3(2- метилбутан)