

Введение

Казалось бы, что может быть неизвестного в алканах. Тем не менее именно кажущаяся банальность и вызвала дефицит информации, различные толкования свойств и даже разночтение. Считается, что предельные углеводороды в обычных условиях не взаимодействуют ни с концентрированными кислотами, ни со щелочами, ни даже с таким активным реагентом как перманганат калия. Для них свойственны реакции замещения водородных атомов и расщепления. Эти реакции вследствие прочности связей С–С и С–Н протекают или при нагревании, или на свету, или с применением катализаторов.

Алканы имеют низкую химическую активность. Это объясняется тем, что единичные С–Н и С–С связи относительно прочны и их сложно разрушить. Поскольку углеродные связи неполярны, а связи С - Н малополярны, оба вида связей малополяризуемы и относятся к σ -виду, их разрыв наиболее вероятен по гомолитическому механизму т.е. с образованием радикалов. Углеводороды ряда метана при обыкновенной температуре химически весьма инертны, почему они и получили название парафинов (от латинских слов *parum affinis* — обладающий малым сродством). С большинством химических реагентов эти углеводороды в указанных условиях или вовсе не реагируют, или реагируют чрезвычайно медленно. При сравнительно невысоких температурах протекает лишь небольшое число реакций, при которых происходит замена атомов водорода на различные атомы и группы (реакции металепсии). Эти реакции ведут к получению производных соответствующих углеводородов.

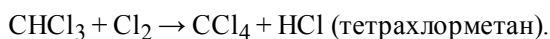
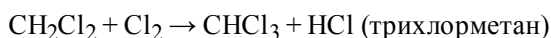
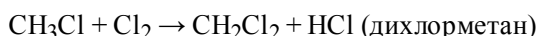
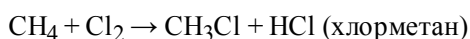
К реакциям присоединения парафины вообще неспособны в силу насыщенности всех связей атомов углерода.

Реакции радикального замещения

Галогенирование

Галогенирование алканов протекает по радикальному механизму. Для инициирования реакции необходимо смесь алкана и галогена облучить УФ-светом или нагреть. Хлорирование метана не останавливается на стадии получения метилхлорида (если взяты эквимольные количества хлора и метана), а приводит к образованию всех возможных продуктов замещения, от метилхлорида до тетрахлоруглерода. Хлорирование других алканов приводит к смеси продуктов замещения водорода у разных атомов углерода. Соотношение продуктов хлорирования зависит от температуры. Скорость хлорирования первичных, вторичных и третичных атомов зависит от температуры, при низкой температуре скорость убывает в ряду: третичный, вторичный, первичный. При повышении температуры разница между скоростями уменьшается до тех пор, пока не становится одинаковой. Кроме кинетического фактора на распределение продуктов хлорирования оказывает влияние статистический фактор: вероятность атаки хлором третичного атома углерода в 3 раза меньше, чем первичного и в два раза меньше чем вторичного. Таким образом хлорирование алканов является нестереоселективной реакцией, исключая случаи, когда возможен только один продукт монохлорирования.

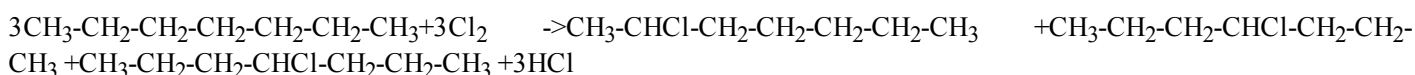
Галогенирование — это одна из реакций замещения. Галогенирование алканов подчиняется правилу Марковника (Правила Марковникова) — в первую очередь галогенируется наименее гидрированный атом углерода. Галогенирование алканов проходит поэтапно — за один этап галогенируется не более одного атома водорода.



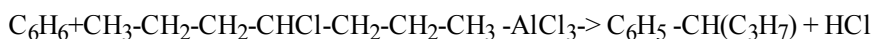
Под действием света молекула хлора распадается на атомы, затем они атакуют молекулы метана, отрывая у них атом водорода, в результате этого образуются метильные радикалы CH_3 , которые сталкиваются с молекулами хлора, разрушая их и образуя новые радикалы.

При этих реакциях хлор действует энергичнее других галоидов.

Возьмем *n*-гептан, который может быть хлорирован на свету:



n-Гептан имеет октановое число, равное нулю. Но если заменить хлор на углеводородный остаток - получится высокооктановый компонент. Кстати хлорорганика весьма активна в химических процессах.

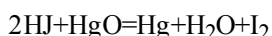
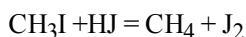
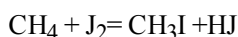


Хорошее моторное топливо! Бензола требуется меньше 50%!

Труднее всего реагирует иод, и притом реакция не идет до конца, так как, например, при взаимодействии метана с йодом образуется йодистый водород, реагирующий с йодистым метилом с образованием метана и йода (обратимая реакция):

Бромирование алканов отличается от хлорирования более высокой стереоселективностью из-за большей разницы в скоростях бромирования третичных, вторичных и первичных атомов углерода при низких температурах.

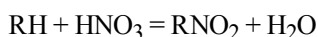
Считается, что взаимодействия алканов с йодом не происходит, получение иодидов прямым иодированием осуществить нельзя. Это не так. Чтобы реакция дошла до конца, необходимо образующийся йодистый водород все время удалять из сферы реакции (например, добавлением окиси ртути или йодноватой кислоты).



С фтором и хлором реакция может протекать со взрывом, в таких случаях галоген разбавляют азотом или растворителем.

Нитрование (Реакция Коновалова)

Алканы реагируют с 10% раствором азотной кислоты или оксидом азота N_2O_4 в газовой фазе при температуре 140° и небольшом давлении с образованием нитропроизводных. Реакция так же подчиняется правилу Марковникова.



т. е. один из атомов водорода заменяется на остаток NO_2 (ни-трогруппа) и выделяется вода.

Особенности строения изомеров сильно отражаются на течении этой реакции, так как легче всего она ведет к замещению на нитрогруппу атома водорода в остатке СИ (имеющемся лишь в некоторых изомерах), менее легко замещается водород в группе CH_2 и еще труднее — в остатке CH_3 .

Парафины довольно легко нитруются в газовой фазе при $150—475^\circ$ С двуокисью азота или парами азотной кислоты; при этом происходит частично и окисление. Нитрованием метана получается почти исключительно нитрометан:

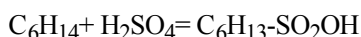
Все имеющиеся данные указывают на свободнорадикальный механизм. В результате реакции образуются смеси продуктов. Азотная кислота при обыкновенной температуре почти не действует на парафиновые углеводороды. При нагревании же действует главным образом как окислитель. Однако, как нашел М. И. Коновалов (1889), при нагревании азотная кислота действует отчасти и «нитрующим» образом; особенно хорошо идет реакция нитрования со слабой азотной кислотой при нагревании и повышенном давлении. Реакция нитрования выражается уравнением.

Последующие за метаном гомологи дают смесь различных нитропарафинов вследствие попутно идущего расщепления. При нитровании этана получают нитроэтан $CH_3-CH_2-NO_2$ и нитрометан CH_3-NO_2 . Из пропана образуется смесь нитропарафинов:

Нитрование парафинов в газовой фазе теперь осуществляется в промышленном масштабе.

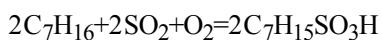
Реакция с серной кислотой

Серная кислота при обыкновенной температуре не действует на парафины; при высокой температуре действует как окислитель. При слабом нагревании дымящая серная кислота может действовать на парафиновые углеводороды (особенно на углеводороды изостроения, содержащие группу CH), образуя сульфокислоту и воду (реакция сульфирования):



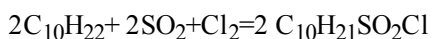
Одновременное действие сернистого ангидрида и кислорода

При совместном действии сернистого ангидрида и кислорода воздуха в условиях свободнорадикального процесса под влиянием ультрафиолетовых лучей или добавок перекисей парафиновые углеводороды, даже нормального строения, реагируют с образованием сульфокислот (реакция сульфокисления):



Одновременное действие сернистого ангидрида и хлора

При совместном действии сернистого ангидрида и хлора при освещении ультрафиолетовым излучением или под влиянием радикальных катализаторов происходит замещение атома водорода с образованием так называемых сульфохлоридов (реакция сульфохлорирования):



Вместо смеси SO_2 и Cl_2 можно пользоваться хлористым сульфуром.

Со щелочью сульфохлориды образуют алканы и в зависимости от реагентов могут получаться высокооктановые углеводороды.

Реакции окисления

Кислород и сильные окислители, такие, как хромовая кислота и перманганат, при обыкновенной температуре почти не действуют на парафиновые углеводороды. При повышенной температуре сильные окислители медленно действуют на предельные углеводороды таким образом, что в каком-нибудь месте молекулы разрывается связь между атомами углерода и молекула распадается на отдельные осколки, окисляющиеся при этом в органические кислоты. Эти кислоты всегда содержат в молекуле меньшее число атомов углерода, чем исходный углеводород, т. е. реакции окисления являются всегда реакциями распада (расщепления) молекулы углеводорода.

Действие кислорода и окислителей

Газообразный кислород при обыкновенной температуре почти не действует на парафины.

При высокой температуре углеводороды воспламеняются и горят. Происходит полное разрушение органической молекулы, ведущее к образованию углекислого газа и воды.

Сравнительно недавно было исследовано действие кислорода и воздуха на алканы (преимущественно твердые) при средних температурах, когда окисление протекает довольно энергично, но не приводит к воспламенению.

Оказалось, что и в этом случае происходит частичное расщепление молекул углеводородов с образованием кислородсодержащих веществ, главным образом органических кислот.

В присутствии катализаторов реакция протекает спокойно с высоким выходом. Из парафина получается уксусная кислота и СЖК (синтетические жирные кислоты).

Опять же производные карбоновых кислот можно превратить в синтетическое биодизельное топливо стандартного качества. Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот могут быть этерифицированы и превращены в компоненты бензина.

В настоящее время окисление смеси высших твердых предельных углеводородов — окисление парафина — проводится в крупных промышленных масштабах для получения жирных кислот.

В последнее время промышленное значение получает регулируемое окисление, проводимое при сравнительно низких температурах.

Окисление кислородом или воздухом также характерно и для низших предельных углеводородов: метана, этана, пропана и бутана. При этом получают смеси спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, причем промежуточно образуются, очевидно, простейшие перекисные соединения. При окислении пропана, например, могут получаться: вторичные спирты, уксусная кислота, муравьиная кислоты, альдегиды и кетоны, некоторое количество спиртов.

Все эти продукты путем несложных синтезов также могут быть превращены в компоненты бензина.

Обычно окисление пропана в промышленных условиях проводят таким образом, чтобы получить возможно больше ацетальдегида.

Горение

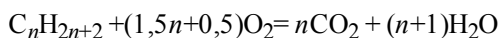
Основным химическим свойством предельных углеводородов, определяющих их использование в качестве топлива, является реакция горения. Пример:



В случае нехватки кислорода вместо углекислого газа получается угарный газ или уголь (в зависимости от концентрации кислорода).

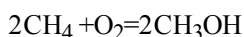
В общем случае уравнение реакции горения для любого углеводорода C_xH_y , можно записать в следующем виде:

$\text{C}_x\text{H}_y + (x + 0,25y)\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + 0,5y\text{H}_2\text{O}$ В общем виде реакцию горения алканов можно записать следующим образом:



Каталитическое окисление

Могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.

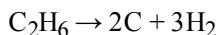
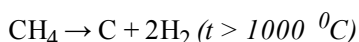


Термические превращения алканов

Разложение

Реакции разложения происходят лишь под влиянием больших температур. Повышение температуры приводит к разрыву углеродной связи и образованию свободных радикалов.

Примеры:



Крекинг

При нагревании выше 500 °С алканы подвергаются пиролизическому разложению с образованием сложной смеси продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции. При пиролизе происходит расщепление углерод-углеродных связей с образованием алкильных радикалов. В 1930—1950 гг. пиролиз высших алканов использовался в промышленности для получения сложной смеси алканов и алкенов, содержащих от пяти до десяти атомов углерода. Он получил название «термический крекинг». С помощью термического крекинга удавалось увеличить количество бензиновой фракции за счёт расщепления алканов, содержащихся в керосиновой фракции (10-15 атомов С в углеродном скелете) и фракции солярового масла (12-20 атомов С). Однако октановое число бензина, полученного при термическом крекинге, не превышает 65, что не удовлетворяет требованиям условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания. В настоящее время термический крекинг полностью вытеснен в промышленности каталитическим крекингом, который проводят в газовой фазе при более низких температурах — 400—450°С и низком давлении — 10-15 атм на алюмосиликатном катализаторе, который непрерывно регенерируется сжиганием образующегося на нём кокса в токе воздуха. При каталитическом крекинге в полученном бензине резко возрастает содержание алканов с разветвлённой структурой.

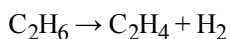
Для метана: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ — при 1000 °С

Частичный крекинг: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ — при 1500 °С

Дегидрирование

Образование алкена и выделение водорода

Условия протекания: 400 – 600 °С, катализаторы - Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃



Изомеризация

Под действием катализатора (*наприм.* $AlCl_3$) происходит изомеризация алкана, например:

бутан (C_4H_{10}) взаимодействуя с хлоридом алюминия ($AlCl_3$) превращается из н-бутана в 2-метилпропан.

Конверсия метана

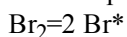


С марганцовокислым калием ($KMnO_4$) и бромной водой (Br_2) алканы не взаимодействуют.

Механизм реакции бромирования алканов

Наиболее характерными реакциями предельных углеводородов являются реакции замещения водородных атомов. Они идут по цепному, свободнорадикальному механизму и протекают обычно на свету или при нагревании. Замещение атома водорода галогеном легче всего идет у менее гидрогенизированного третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного. Эта закономерность объясняется тем, что энергия связи атома водорода с первичным, вторичным и третичным атомами углерода неодинакова: она составляет соответственно 415, 390 и 376 кДж/моль.

В обычных условиях молекулярный бром практически не реагирует с насыщенными углеводородами. Только в атомарном состоянии он способен вырывать атом водорода из молекулы алкана. Поэтому предварительно необходим разрыв молекулы брома до свободных атомов, которые зарождают цепную реакцию. Такой разрыв осуществляется под действием света, то есть при поглощении световой энергии молекула брома распадается на атомы брома с одним неспаренным электроном.



Такой тип распада ковалентной связи называется гомолитическим расщеплением (с греческого – равный). Образующиеся атомы брома с неспаренным электроном очень активны. При их атаке молекулы алкана происходит отрыв атома водорода от алкана и образование соответствующего радикала.

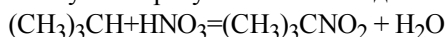
Частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются радикалами.

При образовании радикала атом углерода с неспаренным электроном меняет гибридное состояние своей электронной оболочки: от sp^3 в исходном алкане до sp^2 в радикале. Из определения sp^2 -гибридизации следует, что оси трех sp^2 -гибридных орбиталей лежат в одной плоскости, перпендикулярно к которой расположена ось четвертой атомной p -орбитали, не затронутой гибридной. Именно на этой негибридизованной p -орбитали находится в радикале неспаренный электрон. Образующийся в результате первой стадии роста цепи радикал атакуется далее исходной молекулой галогена.

С учетом плоского строения алкила молекула брома атакует его равновероятно с обеих сторон плоскости – сверху и снизу. При этом радикал, вызывая в молекуле брома гомолитическое расщепление, образует конечный продукт и новый атом брома с неспаренным электроном, приводящий к дальнейшим превращениям исходных реагентов. Учитывая, что третий углеродный атом в цепи является асимметрическим, то в зависимости от направления атаки молекулы брома на радикал (сверху или снизу) возможно образование двух соединений, являющихся зеркальными изомерами. Наложение друг на друга моделей этих образующихся молекул не приводит к их совмещению. Если же поменять два любых шарика - связи, то совмещение очевидно.

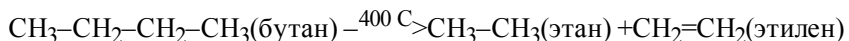
Обрыв цепи в данной реакции может происходить в результате следующих взаимодействий: рекомбинации двух алкильных радикалов, взаимодействия алкильных радикалов с галогеном или рекомбинации двух атомов галогена. Подобно рассмотренной реакции бромирования осуществляется и хлорирование алканов.

Нитрование. Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании их до $140^\circ C$ с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (реакция М.И. Коновалова). В подобную реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, однако скорость реакции и выходы нитросоединений низкие. Наилучшие результаты наблюдаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы.

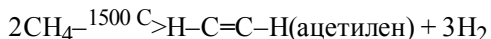


Реакция нитрования парафинов – радикальный процесс. Обычные правила замещения, рассмотренные выше, действуют и здесь. Отметим, что в промышленности получило распространение парофазное нитрование - нитрование парама азотной кислоты при $250-500^\circ C$.

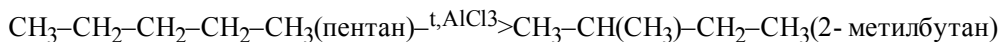
3) Крекинг. При высокой температуре в присутствии катализаторов предельные углеводороды подвергаются расщеплению, которое называется крекингом. При крекинге происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями.



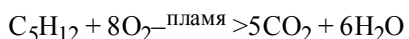
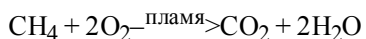
Повышение температуры процесса ведет к более глубоким распадам углеводородов и, в частности, к дегидрированию, т.е. к отщеплению водорода. Так, метан при 1500°C приводит к ацетилену.



4)Изомеризация. Под влиянием катализаторов при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.



5)Окисление. В обычных условиях алканы устойчивы к действию кислорода и окислителей. При поджигании на воздухе алканы горят, превращаясь в двуокись углерода и воду и выделяя большое количество тепла.



Алканы – ценное высококалорийное топливо. Сжигание алканов дает тепло, свет, а также приводит в движение многие машины. Нефтепереработка в современном варианте - это химические превращения углеводородов. Учитывая вышеизложенное, все углеводороды можно на 100% превратить в моторное топливо, нет технических препятствий для создания полностью безотходных технологий нефтепереработки. Надо лишь преодолеть психологический барьер, оставшийся со времен изобилия нефти.