

Химические свойства алканов

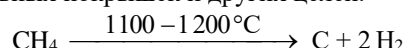
Ранее уже упоминалось название “парафин”. Парафин – смесь твердых алканов, которую получают из нефти, а используют, например, для производства свечей. Словом “парафины”, точнее, “парафиновые углеводороды”, раньше называли весь класс алканов. Оно характеризовало химические свойства данных соединений.

Дело в том, что слово “парафин” произошло от латинского словосочетания *parum affinus* – лишённые сродства, неактивные соединения. Действительно, по сравнению с другими органическими соединениями алканы являются химически инертными веществами. Для того чтобы алкан вступил в химическую реакцию, в большинстве случаев нужно подвести энергию. Это можно сделать при помощи нагревания, и обычно реакции алканов идут при повышенных температурах. Однако для активизации молекул алканов можно использовать и другие виды энергии, например, энергию видимого света или ультрафиолетового излучения.

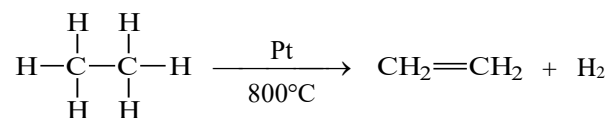
Несмотря на относительную инертность алканов, химические реакции с их участием проводят в промышленности в огромных масштабах. Из алканов, составляющих основную часть природного газа и нефти, получают множество самых разнообразных продуктов. Существует специальная отрасль промышленности – нефтехимическая, занимающаяся химической переработкой нефти и газа.

О том, что такое крекинг алканов и как его осуществляют в промышленности, говорилось в предыдущей лекции. Кроме смеси углеводородов, при крекинге выделяется водород. Крекинг углеводородов нефти – один из промышленных способов получения алкенов и водорода.

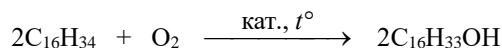
Увеличивая температуру, можно достичь такой степени разложения углеводорода, когда образуются простые вещества: углерод (в виде сажи) и водород. Такой процесс называют *пиролизом*. В промышленности в больших масштабах проводят пиролиз природного газа для получения сажи, которая необходима при производстве резины для автомобильных покрышек и других целей.



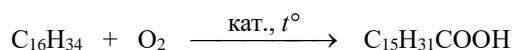
При пропускании нагретого алкана над платиновым или никелевым катализатором от молекул алкана отщепляется водород. Между соседними атомами углерода возникает двойная связь. Эту реакцию называют *дегидрированием* алканов. Например, дегидрирование этана C_2H_6 протекает по реакции:



Используя катализаторы, алканы можно окислить кислородом воздуха при сравнительно низких температурах не полностью (до образования углекислого газа и воды), а частично. Например, из гексадекана $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, в зависимости от условий проведения *окисления*, можно получить спирт состава $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$:



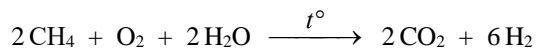
или органическую кислоту $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$:



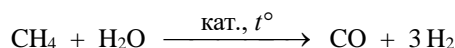
Эти реакции широко применяют в промышленности, окисляя алканы нефти, в состав молекул которых входит от 12 до 16 атомов углерода. Из получаемых спиртов или кислот готовят синтетические моющие средства (СМС). Таким образом, стиральные порошки фактически делают из нефти.

При комнатной температуре алканы устойчивы к действию обычных окислителей, таких, как кислород, пероксид водорода, раствор перманганата калия и т. д.

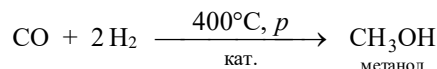
При высоких температурах (800 – 1 000°C) алканы реагируют с кислородом в присутствии паров воды. Этот процесс называют *конверсией*. Так в огромных количествах перерабатывают природный газ. Если конверсию метана проводят для получения водорода, то используют избыток водяного пара. Углекислый газ отделяют, растворяя его в воде под давлением.



Иногда реакцию конверсии проводят на катализаторе при недостатке водяного пара:

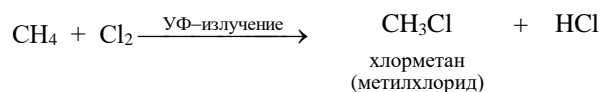


Смесь оксида углерода (II) и водорода – синтез-газ – не разделяют, а используют для получения из нее разных органических веществ. В зависимости от условий (температура, давление, катализаторы) оксид углерода (II) и водород реагируют по-разному. Например, из синтез-газа в больших масштабах получают метиловый спирт (метанол) CH_3OH .

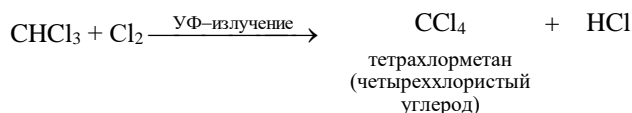
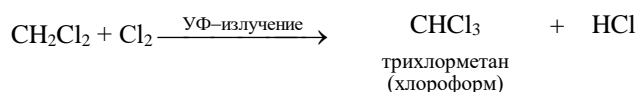
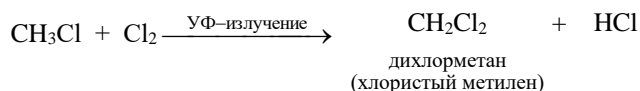


Алканы способны реагировать с галогенами. Взаимодействие органических соединений с галогенами называют реакцией *галогенирования*. Галогенирование алканов в промышленности проводят при 300 – 400°C, но оно может идти и при комнатной температуре. Так, если смесь метана и хлора освещать ультрафиолетовой лампой, желто-зеленая окраска хлора постепенно исчезает, а на ярком солнечном освещении эта смесь может реагировать даже со взрывом!

При галогенировании атом водорода в молекуле метана замещается на атом хлора:



Если взят избыток хлора, то реакция на этой стадии не заканчивается, а происходит дальнейшее замещение атомов водорода на атомы хлора:

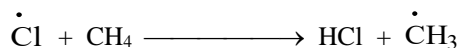


Обычно в промышленности получают смесь продуктов хлорирования метана. Ее разделяют перегонкой. Хлорметан CH_3Cl при комнатной температуре – газ; ди-, три-, и тетрахлорметаны – жидкости. Жидкие хлоралканы используют как растворители в производстве лаков, клеев, при химчистке одежды и т. д. Хлороформ CHCl_3 раньше применяли в медицине для наркоза. Но сейчас от использования хлоралканов в медицине пришлось отказаться, так как они не безвредны для здоровья человека.

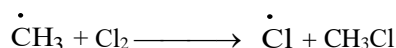
Механизм реакции хлора с алканами – радикальный цепной. Когда молекуле хлора сообщают дополнительную энергию (за счет нагревания или облучения ультрафиолетом), она распадается на два атома (свободных радикала):



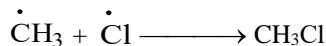
Атом хлора при столкновении с молекулой алкана отрывает от нее атом водорода, и образуется молекула HCl . Возникает новый свободный радикал с неспаренным электроном на атоме углерода:



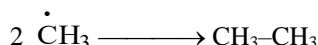
Свободный радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ далее реагирует с другой молекулой хлора:



Такие взаимодействия могут повторяться много раз, образуя длинную цепь. Она, конечно, может оборваться. Это происходит, если встречаются два радикала, например:

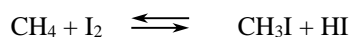


Могут объединиться и два углеводородных свободных радикала. При этом возникает вещество, в молекуле которого больше атомов углерода, чем в исходном алкане:



Поэтому в продуктах радикальных реакций алканов всегда присутствуют примеси веществ с более длинной углеродной цепью, чем у исходного алкана.

Реакция алканов с бромом протекает сходным образом, но только намного медленнее. Реакции с фтором и йодом для получения галогеналканов обычно не используют – фтор химически слишком активен, и реакции алканов с его участием сопровождаются взрывом. Поэтому фторалканы получают другими способами. Взаимодействие алкана с иодом протекает очень медленно, к тому же выход иодалкана обычно мал из-за обратимости реакции:



Фторалканы и фторхлоралканы, в которых атомы водорода заменены атомами галогенов, называют *фреонами*. Фреоны ранее широко использовали как хладагенты в холодильниках и кондиционерах и как

наполнители аэрозольных баллончиков. Фреоны безвредны для человека и животных, практически ни с чем не взаимодействуют, да к тому же негорючи. Казалось, что фреоны не представляют никакой экологической опасности. Однако, возможно, что это не так. Фреоны, попав в окружающую среду, не разлагаются и постепенно достигают верхних слоев атмосферы, где содержится озон O_3 . Этот слой часто называют “озоновым щитом планеты”. Озоновый слой поглощает большую часть губительного для живых организмов солнечного ультрафиолетового излучения. Если содержание озона в верхних слоях атмосферы уменьшается, поверхности Земли будет достигать большее количество ультрафиолетовых лучей, что может повлечь за собой увеличение числа раковых заболеваний и нарушений в хромосомном аппарате у людей и животных. Наблюдения за атмосферой Земли с искусственных спутников показали, что толщина озонового слоя меняется. Тревогу ученых вызвало то, что в некоторых местах, например, над Антарктидой и Арктикой, наблюдается резкое уменьшение содержания озона, до 50 % – так называемые *озоновые дыры*.

Причины появления озоновых дыр до конца не ясны. Возможно, это связано с глобальными колебаниями концентрации озона в атмосфере с периодом в десятки тысяч лет. Однако существует мнение, что их происхождение обусловлено попаданием в атмосферу фреонов и некоторых других веществ, загрязняющих атмосферу. Поэтому применение фреонов в настоящее время ограничено, а во многих странах вообще запрещено. В качестве наполнителей для аэрозольных баллончиков все больше используют другие вещества, например, пропан, бутан, N_2O . На таких баллончиках можно прочитать надпись: “Не наносит ущерба озоновому слою Земли”.