§ 10. Химические свойства, получение и применение алканов

Существует огромное число различных алканов. Их многообразие объясняется как возможностью образования углеродных цепей различной длины, так и изомерией. В связи с этим изучать химические свойства каждого алкана отдельно не представляется возможным. В то же время молекулы различных алканов имеют сходное строение: атомы углерода соединены между собой и атомами водорода одинарными ковалентными связями. Учитывая это, можно ожидать, что химические свойства различных алканов будут во многом сходными.

Все алканы характеризуются низкой химической активностью. Они не взаимодействуют с растворами кислот, оснований, солей. На них не действует такой сильный окислитель, как КМпО₄, и такие сильные восстановители, как щелочные металлы. Вы знаете, что щелочные металлы очень активны и реагируют практически со всеми веществами, с которыми соприкасаются, в том числе легко окисляются кислородом воздуха. Чтобы уберечь щелочные металлы от окисления, их хранят под слоем керосина — смеси, состоящей в основном из насыщенных углеводородов. При этом алканы, входящие в состав керосина, не реагируют со щелочными металлами.

Из-за низкой химической активности алканов реакции с их участием протекают в жёстких условиях (при *нагревании* или *облучении ультрафио- летовым излучением*).

Мы изучим реакции алканов с галогенами (Cl_2 и Br_2) и кислородом (O_2), а также превращения, которые они претерпевают при нагревании.

1. Галогенирование. Взаимодействие с галогенами

Взаимодействие алканов с галогенами — хлором и бромом — протекает при *нагревании* или *облучении ультрафиолетовым излучением*.

Если смесью газообразных метана и хлора заполнить стеклянный сосуд и поместить его в тёмное место, реакция протекать не будет. Однако при нагревании смеси или облучении её ультрафиолетовым излучением протекает химическая реакция замещения атомов водорода в молекуле метана на атомы хлора:

В уравнениях реакций, протекающих при облучении, над стрелкой записывают буквы hv. Данная реакция называется реакцией *галогенирования* и относится к реакциям *замещения*.

Если только один атом водорода в молекуле замещается на атом галогена, то реакцию называют *моногалогенирование*. Приведённая выше реакция является реакцией монохлорирования метана. В избытке хлора оставшиеся три атома водорода молекулы метана могут последовательно замещаться на галоген:

$$H \longrightarrow C \longrightarrow Cl + Cl \longrightarrow Ll \longrightarrow H \longrightarrow Cl + H \longrightarrow Cl$$

$$H \longrightarrow Cl$$

$$H \longrightarrow Cl$$

$$H \longrightarrow Cl$$

$$H \longrightarrow Cl$$

$$Cl \longrightarrow Cl + Cl \longrightarrow Cl$$

$$Cl \longrightarrow Cl$$

Приведём уравнения реакций всех четырёх стадий хлорирования метана с использованием молекулярных формул:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3Cl + HCl$$
хлорметан

 $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2Cl_2 + HCl$
дихлорметан

 $CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CHCl_3 + HCl$
трихлорметан
(хлороформ)

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CCl_4 + HCl$$
 тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)

Рассмотрим реакции монохлорирования гомологов метана.

Монохлорирование этана

Для этана уравнение реакции следующее:

$$CH_3$$
— CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2 — CH_3 + HCl
 Cl
 $XJODETAH$

Отметим, что в названии «хлорэтан» нет необходимости указывать цифрой положение атома хлора. Это связано с тем, что при замещении любого атома водорода в молекуле этана на атом хлора образуется одно и то же вещество:

формулы одного и того же вещества НЕ ИЗОМЕРЫ!

Таким образом, при монохлорировании этана так же, как и в случае метана, получается только одно органическое вещество — хлорэтан.

Монохлорирование пропана

При монохлорировании пропана образуется смесь двух органических веществ:

I.
$$CH_3$$
— CH_2 — CH_3 + Cl_2 — CH_2 — CH_3 + HCl_3 — CH_3 - CH_3 -

II.
$$CH_3$$
— CH_2 — CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3 — CH — CH_3 + HCl
 Cl
 2 -хлорпропан

В случае I происходит замещение на галоген атома водорода при *первом* атоме углерода, продукт реакции 1-хлорпропан. В случае II замещается

атом водорода при *втором* атоме углерода, продуктом реакции является 2-хлорпропан. Обратите внимание на то, что при построении названий нумерацию атомов углерода начинают с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположен атом хлора.

В результате реакции монохлорирования пропана образуются два продукта: 1-хлорпропан и 2-хлорпропан, имеющие одинаковые молекулярные формулы C_3H_7Cl . Это неудивительно, ведь 1-хлорпропан и 2-хлорпропан — изомеры.

Если мы запишем уравнение реакции монохлорирования пропана с использованием молекулярных формул, оно будет выглядеть следующим образом:

$$C_3H_8 + Cl_2 \xrightarrow{hv} C_3H_7Cl + HCl$$

Уравнение реакции, записанное в таком виде, не только не позволяет определить, какой именно продукт (1-хлорпропан или 2-хлорпропан) имеется в виду, но и приводит к распространённому заблуждению, что при монохлорировании пропана образуется только один органический продукт — C_3H_7Cl , хотя на самом деле их два. Поэтому в органической химии при записи уравнений реакций обычно используют структурные, а не молекулярные формулы веществ.

В результате хлорирования алканов происходит замещение одного или нескольких атомов водорода в молекуле алкана на атомы галогена. Поэтому получающиеся органические вещества называют *галогенпроизводными алканов*.

Пример. Замещение двух атомов водорода хлором в молекуле этана.

Реакция протекает в два этапа.

 а) Первая стадия хлорирования этана. На первой стадии происходит замещение одного атома водорода. При этом образуется только одно органическое вещество — хлорэтан:

$$CH_3$$
— CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2 — CH_3 + HCl Cl хлорэтан

б) Вторая стадия хлорирования этана. На данной стадии происходит взаимодействие молекулы хлора с молекулой хлорэтана, образовавшегося

на первой стадии. Очевидно, что при этом могут образоваться два органических вещества:

I.
$$CH_2$$
— $CH_3 + Cl_2$ — hv — CH — $CH_3 + HCl$ — Cl —

II.
$$CH_2$$
— CH_3 + Cl_2 — hv CH_2 — CH_2 + HCl Cl Cl Cl $1,2$ -дихлорэтан

Действительно, в результате хлорирования этана можно получить смесь двух дихлорпроизводных.

Алканы вступают в реакции замещения также с бромом. Например:

В заключение ещё раз обратим внимание, что реакции алканов с хлором и бромом протекают в жёстких условиях: при облучении или нагревании.

C механизмом реакции галогенирования алканов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

В реакциях галогенирования атомы водорода в молекуле алкана замещаются на атомы галогена, при этом углеродная цепь молекулы сохраняется. В других реакциях алканов их углеродный скелет изменяется или полностью разрушается. Рассмотрим такие реакции.



* Свободнорадикальный механизм

2. Пиролиз

При сильном нагревании алканов в их молекулах происходит разрыв связей С—С и С—Н. В результате молекулы алканов могут быть полностью разрушены с образованием углерода и водорода. Разложение

веществ при высоких температурах называют *пиролизом* (от греч. *пиро* — огонь, жар и *лизис* — разложение, распад). Например:

$$CH_4 \xrightarrow{t} C + 2H_2$$

Общая схема реакции пиролиза алканов (n — число атомов углерода в молекуле алкана):

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{t} nC + (n+1)H_2$$

Эту реакцию используют в промышленности для получения сажи и водорода.

3. Изомеризация

Ещё одним химическим свойством алканов является *изомеризация*, то есть превращение одного изомера в другой. Это свойство возможно для алканов, начиная с бутана, так как метан, этан и пропан изомеров не имеют. Реакция изомеризации протекает при пропускании алкана через реактор, нагретый до высокой температуры, в присутствии катализатора. При этом молекулы алканов линейного строения превращаются в молекулы разветвлённого строения, например реакция изомеризации *и*-бутана:

$$CH_3$$
— CH_2 — CH_3 — CH_3 — CH_3 — CH_3 — CH_3
 CH_3
 U -бутан 2-метилпропан (изобутан)

4. Горение. Взаимодействие с кислородом

Важнейшее свойство алканов — *горение*. Алканы воспламеняются при поджигании. Уравнение реакции горения метана:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Эта реакция вам хорошо знакома, она протекает при поджигании газа в кухонной газовой плите, ведь метан — основной компонент природного газа. Смесью пропана и изомерных бутанов наполняют газовые баллоны. Уравнения реакций горения этих алканов:

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

 $2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$

Последующие члены гомологического ряда алканов также горят при поджигании. Можно записать общее уравнение реакции горения:

$$C_n H_{2n+2} + \frac{(3n+1)}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Видно, что при горении атомы водорода из молекулы алкана переходят в молекулы воды, а атомы углерода — в молекулы углекислого газа. Если горение алкана происходит в условиях недостатка кислорода, то, наряду с углекислым газом (CO_2), может образоваться угарный газ (CO) или углерод (C) в виде сажи:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{(2n+1)}{2}O_{2(\text{HEДОСТАТОК})} \longrightarrow nCO + (n+1)H_2O$$

$$C_nH_{2n+2} + \frac{(n+1)}{2}O_{2(\text{недостаток})} \longrightarrow nC + (n+1)H_2O$$

Отметим, что свойство гореть в кислороде присуще почти всем органическим соединениям. Поскольку все органические вещества содержат углерод, то при их горении могут образовываться оксиды углерода и сажа.

Образование угарного газа (СО) при неполном сгорании органического вещества смертельно опасно из-за высокой токсичности СО. Отравление угарным газом может произойти при неправильной эксплуатации печей и каминов.

Как видно, химические свойства алканов не отличаются большим разнообразием. Для них характерны в основном реакции окисления (в частности, горения), разложения и изомеризации при высокой температуре, а также реакции замещения, в результате которых получают галогенпроизводные алканов.

Получение и применение алканов

Алканы входят в состав природного газа и нефти, поэтому основной метод их получения— выделение из природных источников (природного газа и нефти).

Вместе с тем, алканы могут быть получены из других органических веществ. Эти реакции мы будем рассматривать по мере дальнейшего изучения органической химии.



* Другие методы получения алканов

При горении алканов выделяется большое количество теплоты. В связи с этим, алканы используются в качестве топлива. Мы уже говорили, что метан является основным компонентом природного газа. Смесью пропана и изомерных бутанов заполняют газовые баллоны. Жидкие алканы входят в состав бензина и дизельного топлива.

Другим направлением использования алканов является получение из них различных веществ. То есть алканы применяются в качестве сырья в химической промышленности. Взаимодействием метана с водяным паром получают водород:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800 \text{ °C, кат.}} CO + 3H_2$$

Этот процесс называют конверсией метана. Образующаяся смесь водорода и оксида углерода(II) называется *синтез-газом*. Из водорода, выделенного из синтез-газа, и азота воздуха получают аммиак. Эти процессы осуществляют в больших масштабах на предприятии ОАО «Гродно Азот».

Из алканов получают углеводороды с двойными и тройными связями (ненасыщенные углеводороды). Эти углеводороды являются химически более активными, и из них синтезируют множество полезных органических веществ. Способы получения и свойства ненасыщенных углеводородов рассмотрим в следующих параграфах.

Молекулы различных алканов имеют сходное строение, поэтому алканы обладают сходными химическими свойствами.

Алканы при повышенной температуре или облучении вступают в реакции замещения с галогенами (хлором и бромом), в результате которых углеродный скелет молекулы алкана сохраняется, а атомы водорода замещаются атомами галогенов.

При сильном нагревании алканов в их молекулах происходит разрыв связей С—С и С—Н. В результате молекулы алканов могут быть полностью разрушены с образованием углерода и водорода (пиролиз).

Нагревая алканы неразветвлённого строения в присутствии катализатора, можно получить разветвлённые алканы (изомеризация).

Алканы сгорают в кислороде. В результате реакции могут образовываться CO_2 , CO, C и H_2O .

Алканы содержатся в природном газе и нефти.

Алканы в основном используются в качестве топлива, а также для получения других веществ (водород, ненасыщенные углеводороды).

Вопросы и задания

- 1. Напишите уравнение реакции монобромирования этана.
- **2.** Напишите уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии *н*-бутана с хлором. Считайте, что только один атом водорода в молекуле *н*-бутана замещается на хлор. Подпишите названия образующихся органических веществ.
- **3.** Сколько хлорпроизводных можно получить в результате хлорирования этана? Напишите уравнения реакций получения всех возможных хлорпроизводных этана, назовите хлорпроизводные. Можно ли при записи уравнений реакций в данном случае использовать молекулярные формулы?
- **4.** Напишите уравнение реакции горения бутана в избытке кислорода. Какой объём (н. у.) углекислого газа образуется при сжигании 1 моль бутана?
- **5.** Напишите уравнение реакции пиролиза метана с образованием водорода и углерода. Найдите массу углерода, который может быть получен при полном разложении 44,8 дм³ (н. у.) метана.
 - 6. Назовите основные области применения алканов.

§ 11. Установление формулы органического вещества

Установление строения химического соединения является предметом научного исследования. Сложность данной проблемы зависит от сложности строения соединения. Первым этапом исследования, как правило, является определение молекулярной формулы вещества. Рассмотрим некоторые способы установления формул органических веществ на достаточно простых примерах.

Пример 1. Более двух столетий назад химики уже умели определять качественный и количественный состав веществ. Например, было известно, что в состав одного из органических веществ входят углерод и водород, причём массовая доля углерода составляет 75 %, а водорода — 25 %. То есть в 100 г вещества содержится 75 г углерода и 25 г водорода. Используя эти данные, определите формулу органического вещества.