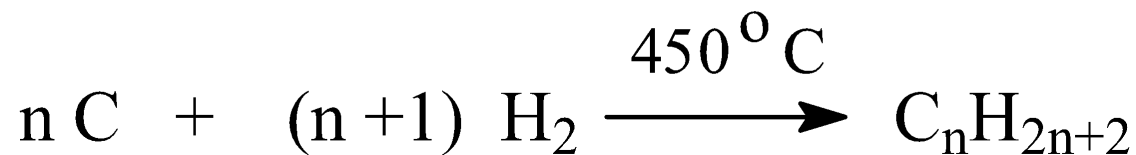


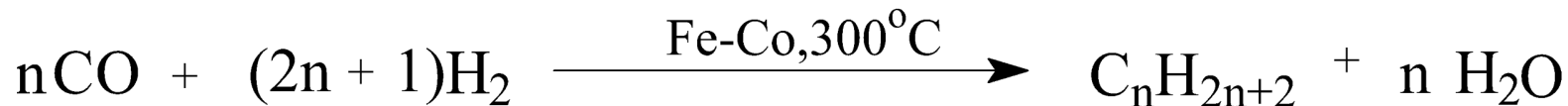
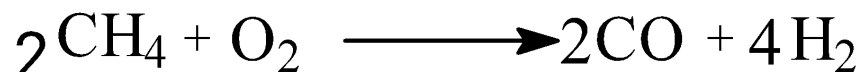
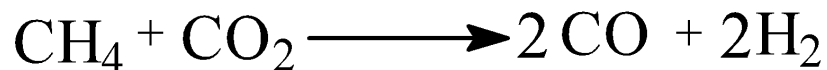
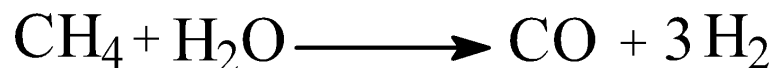
МЕТОДИ ДОБУВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ

**1. Головними джерелами
алканів є природний газ і
нафта.**

2. Гідрування вугілля (метод Ф.Бергіуса, 1925).



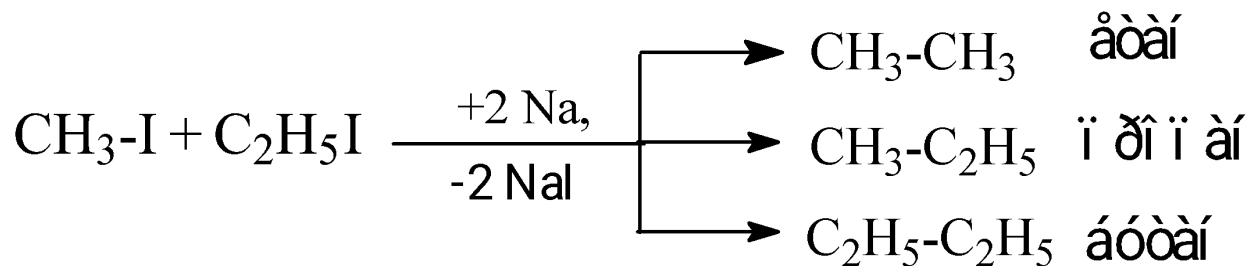
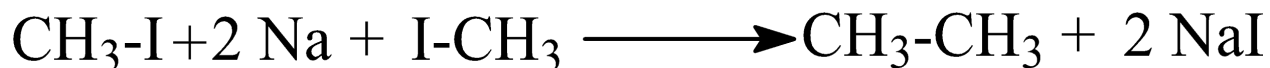
• 3. Метод Фішера-Тропша (із синтез-газу).



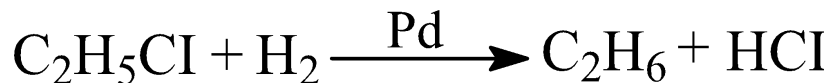
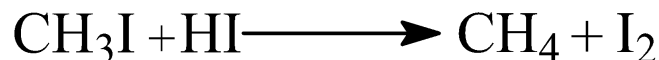
ЛАБОРАТОРНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ АЛКАНІВ

1. З галогенпохідних

Взаємодією з металічним натрієм (Вюрц, 1855):

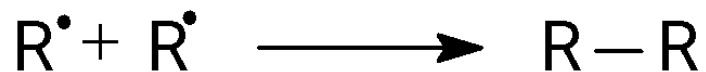
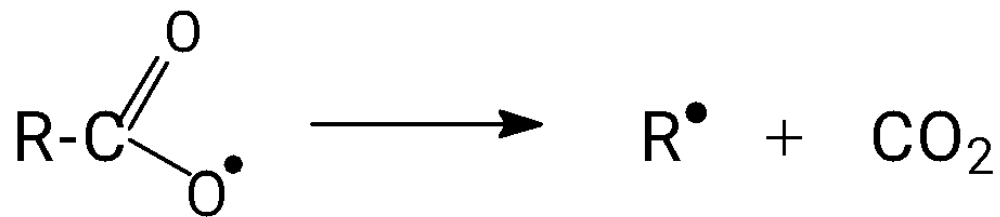
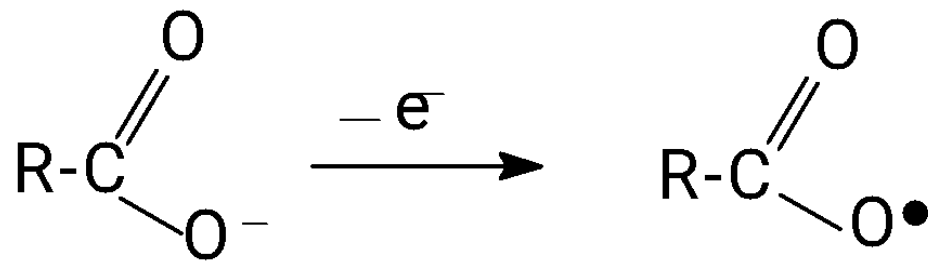
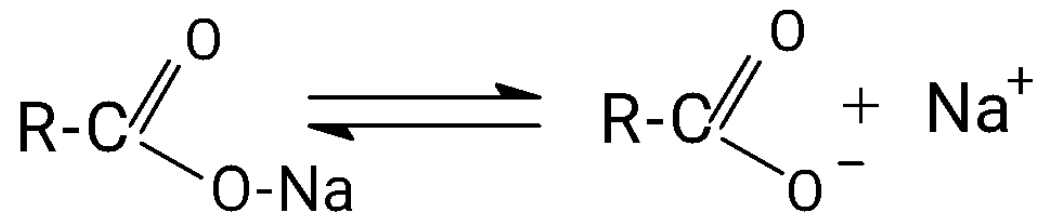


Відновлення йодоводнем або каталітично збудженим молекулярним воднем

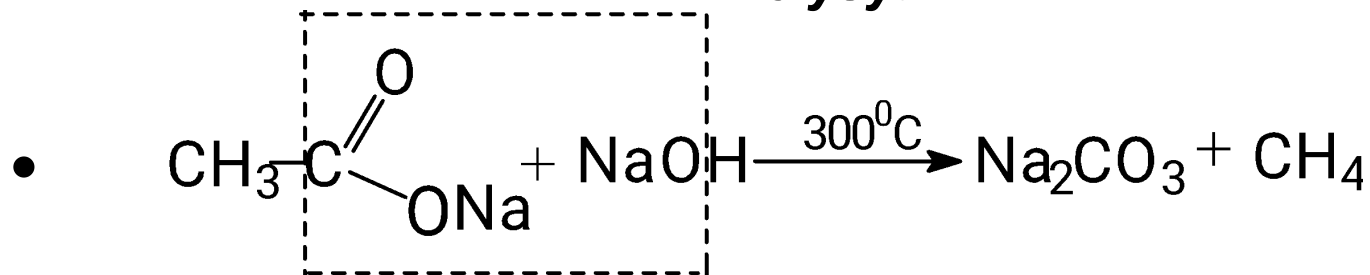


2. 3 карбонових кислот.

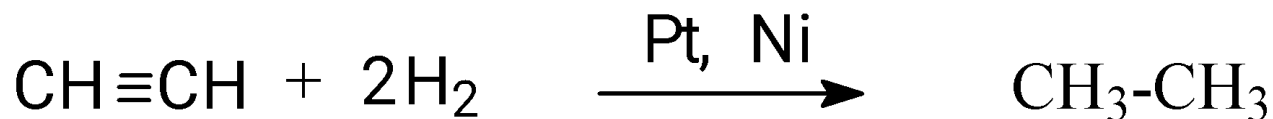
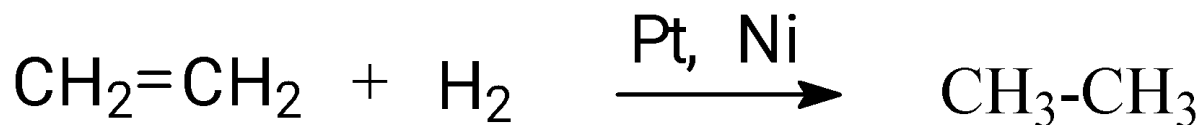
2.1. Електролізом солей карбонових кислот (Кольбе, 1849):



2.2. Піроліз солей карбонових кислот у присутності твердого лугу:



3. Каталітичне гідрювання ненасичених вуглеводнів.



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Атоми вуглецю в алканах перебувають в sp^3 -гібридному стані та зв'язані між собою тільки σ -зв'язками. Крім σ (C-C)-зв'язків існують і σ (C-H)-зв'язки, утворені за рахунок sp^3 -гібридних орбіталей атома вуглецю та s-орбіталі атома водню. Отже, за своєю природою алкани повністю насичені сполуки і ***не вступають у реакції приєднання***. Що стосується їх реакційної здатності, то вони досить інертні і не взаємодіють за нормальних умов з кислотами, лугами, окиснювачами, активними металами

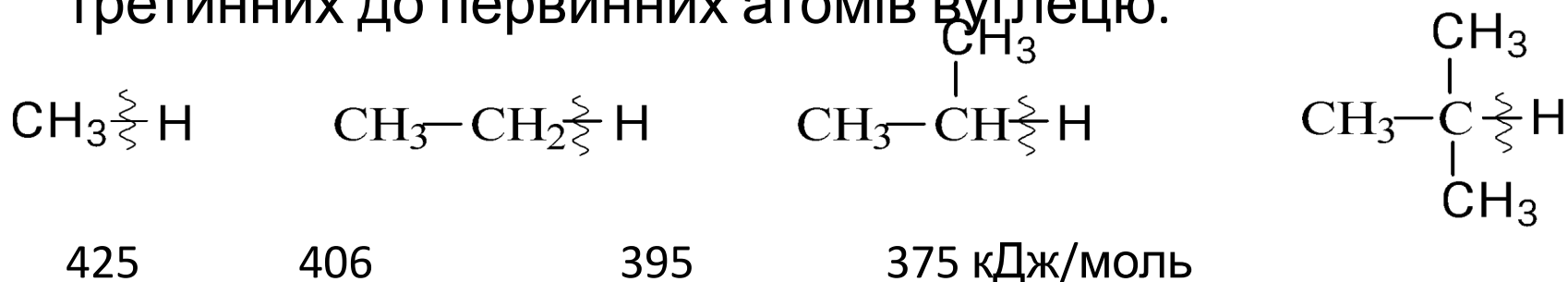
Таким чином, насичений характер алканів зумовлює можливість протікання наступних типів реакцій:

- 1) реакцій заміщення водню (S);
- 2) реакцій розщеплення молекули (за зв'язками C—C або C—H);
- 3) реакцій ізомеризації.
- В окрему групу можна виділити реакції окиснення.

Оскільки як C—C, так і C—H-зв'язки характеризуються незначною полярністю, алкани неохоче вступають в йонні реакції.

Найбільш характерними для них є ***радикальні реакції***.

- Величина енергії σ -зв'язку C—C складає 314-368 кДж/моль, а σ -зв'язку C—H 375-425 кДж/моль. Однак, частіше розриваються більш стійкі C—H-зв'язки, тому що вони доступніші для атаки реагентів. Реакційна здатність C—H-зв'язку зменшується при переході від третинних до первинних атомів вуглецю.



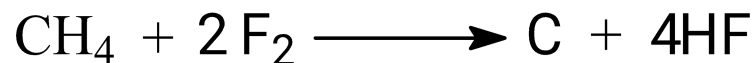
- Наочно видно, що вільнорадикальні реакції протікають переважно з розривом C—H-зв'язку біля третинного атому вуглецю (цей зв'язок характеризується найменшою енергією), далі – біля вторинного і, в останню чергу, — біля первинного.

Реакції заміщення (S).

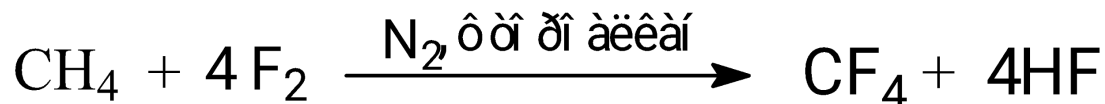
1. Галогенування.

- Швидкість взаємодії з галогенами знижується в ряді:
- $F > Cl > Br > I$.
- Взаємодія з фтором протікає з вибухом, хлор реагує при температурі 250-400°C або при опромінюванні УФ-світлом, бромовання протікає в 250.000 разів повільніше від хлорування, і також потребує нагріву, а з йодом алкани практично не реагують

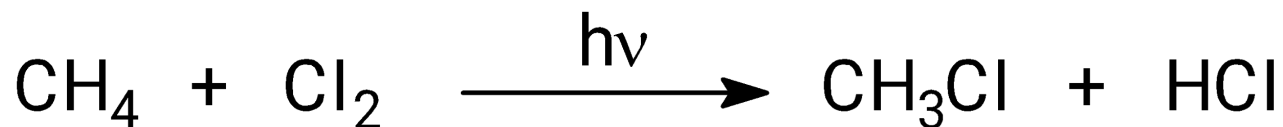
1.1. Фторування



Реакція фторування сильно екзотермічна, тому її важко контролювати і вона часто закінчується вибухом. У промисловості для уникнення вибуху фтор розбавляють азотом і проводять реакцію в розчиннику — фторованому алкані. Але і в цьому випадку реакція завершується вичерпним фторуванням:



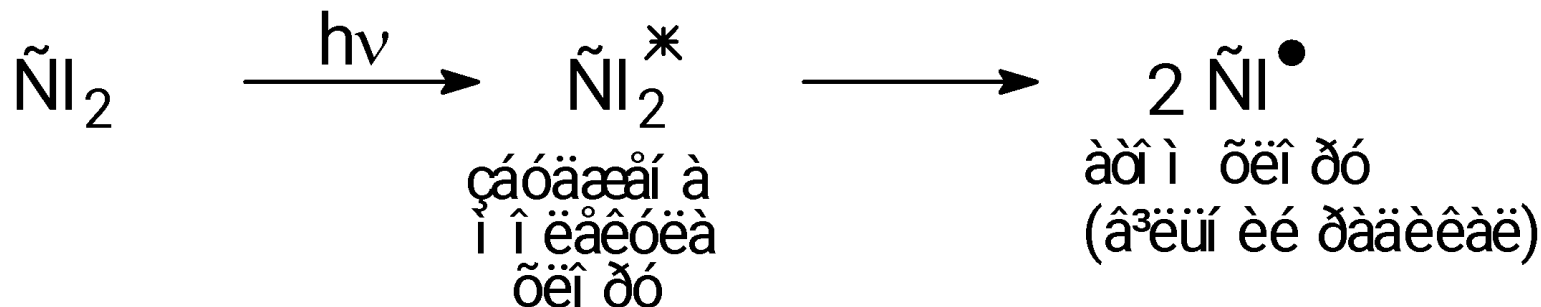
1.2. Хлорування алканів під дією УФ-опромінювання або в темноті при 250-400° протікає за радикало-ланцюговим механізмом (S_R).



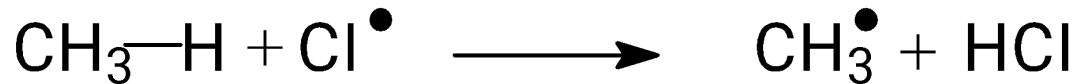
Цей механізм включає три стадії.

- Перша стадія — зародження ланцюга (ініціювання):**

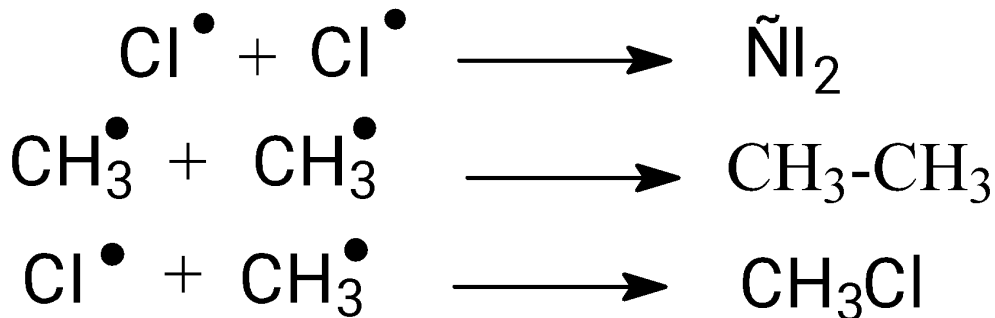
Під дією УФ-світла молекула хлору переходить у збуджений стан (Cl_2^*) і в кінці розпадається на атоми. Атом хлору має на зовнішньому рівні 7 електронів (3 пари і 1 неспарений), отже він є вільним радикалом.

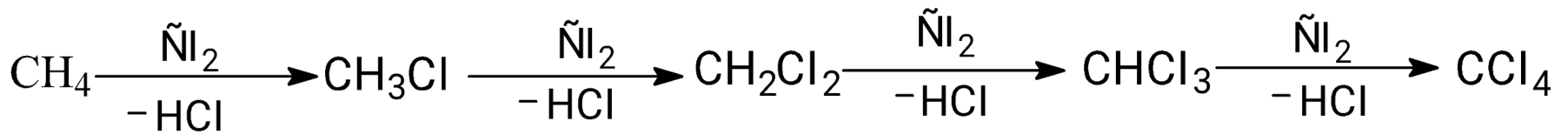


Друга стадія — ріст ланцюга полягає у взаємодії атомарного хлору з метаном. Ця стадія є найповільнішою і тому визначає швидкість процесу вцілому. Утворений метильний вільний радикал далі взаємодіє з молекулою хлору, даючи хлорометан і новий атом хлору, що продовжує процес.

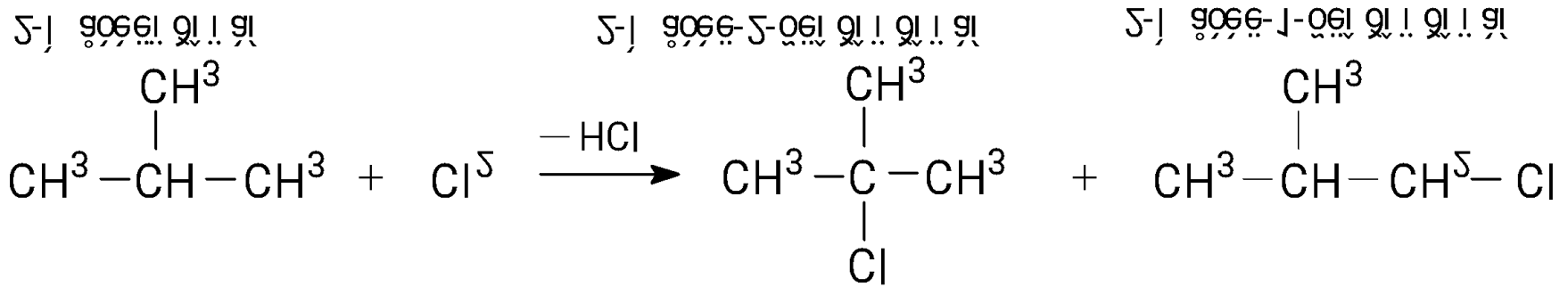


Третя стадія — обрив ланцюга здійснюється при рекомбінації (сполученні) двох будь-яких вільних радикалів.





Найлегше галогеном заміщається водень біля третинного атому вуглецю, полім – біля вторинного і, найважче, — біля первинного. Тобто, реакція протікає регіоселективно.

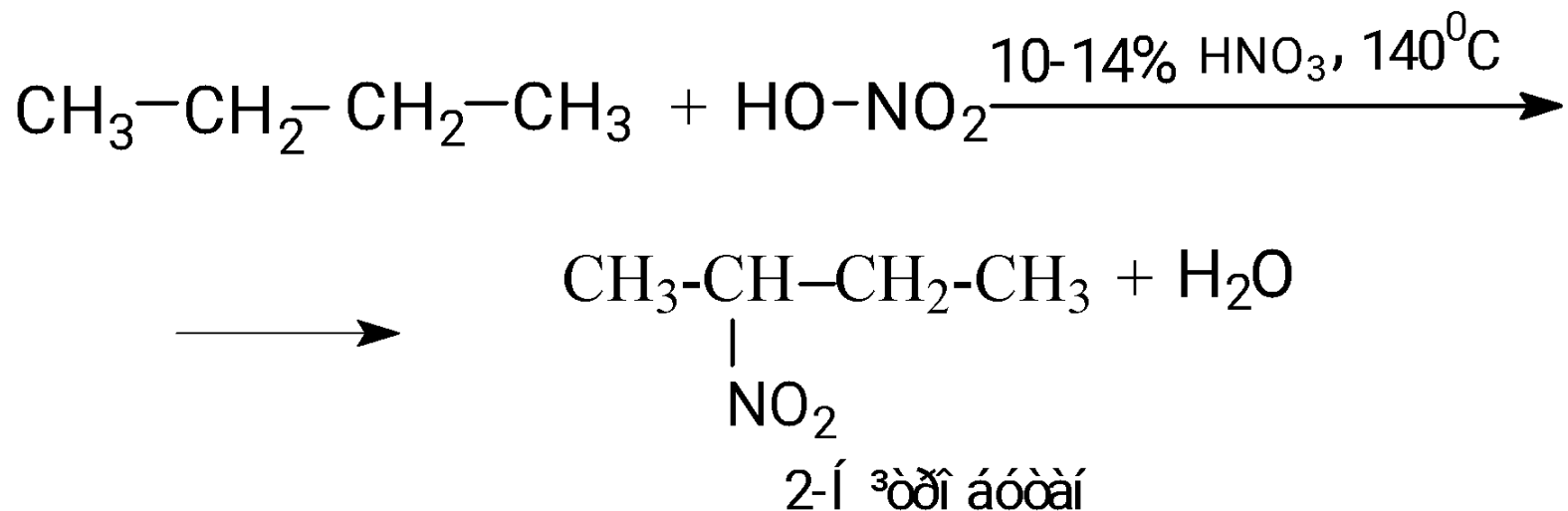


Співвідношення швидкостей заміщення водню біля первинного, вторинного і третинного атомів вуглецю можна оцінити як **1:4:5** — при хлоруванні і як **1:200:2000** — при бромованні. Отже, бромовання протікає хоча і повільніше, але з більшою **регіоселективністю**.

2. Нітрування.

Процес нітрування полягає у введенні в сполуку нітрогрупи ($-\text{NO}_2$). Для цього найчастіше використовують нітратну кислоту (HNO_3).

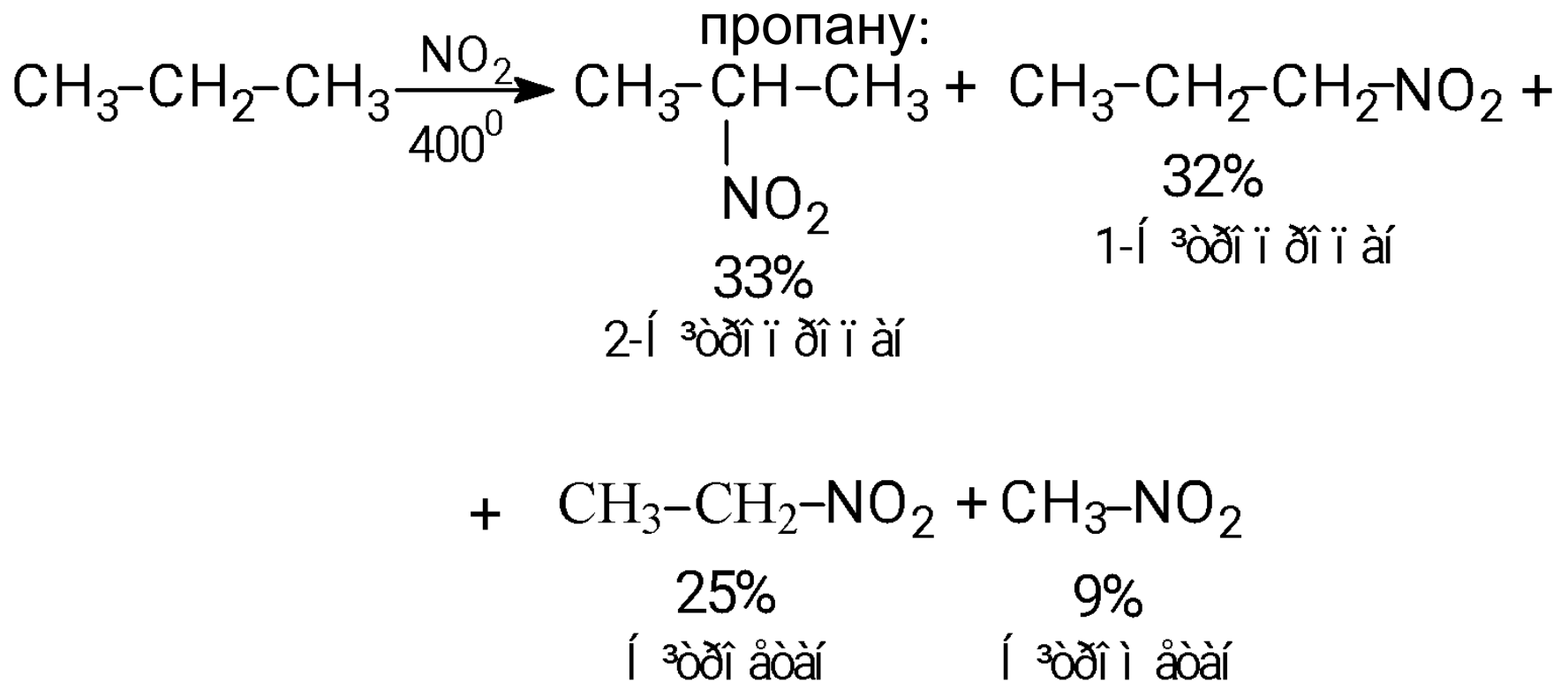
Концентрована нітратна кислота, діє на алкани тільки при високій температурі і, виключно, як окиснювач. У 1888 р М.Коновалов запропонував застосовувати для нітрування алканів розведену (10-14 %) нітратну кислоту при температурі її кипіння.



При нітруванні інших алканів легкість заміщення водню у вуглецевих атомів, як і при галогенуванні зростає в ряді:

первинний < вторинний < третинний

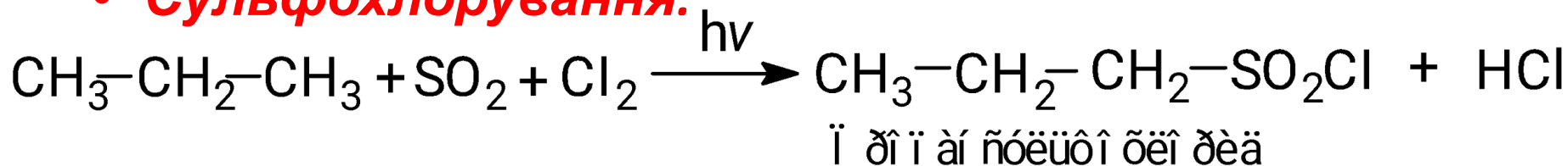
Часто процес супроводжується розривом зв'язків C—C, що видно з аналізу складу продуктів нітрування

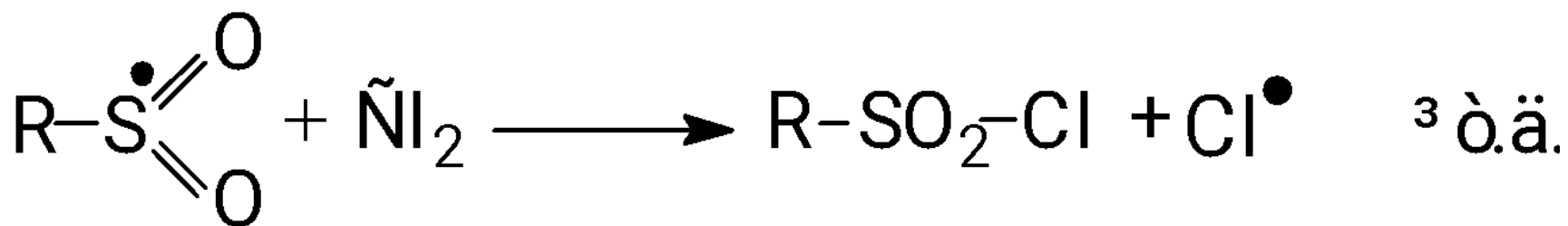
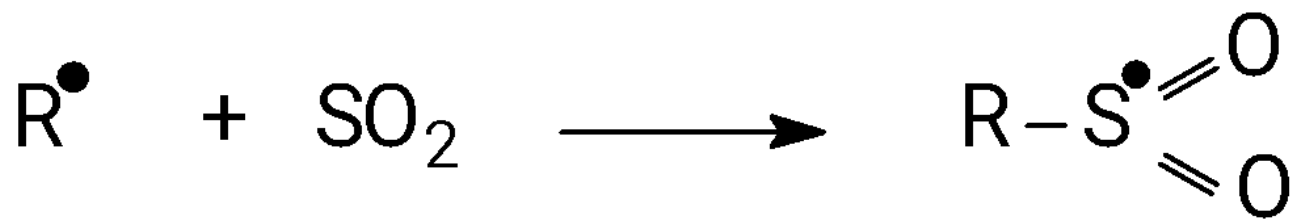
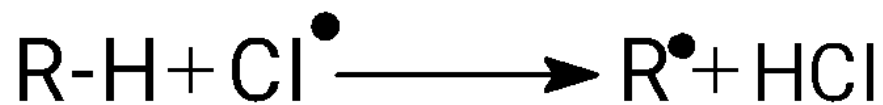
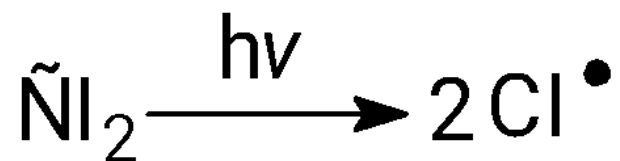


3. Реакції сульfoxлорування та сульfoxокиснення.

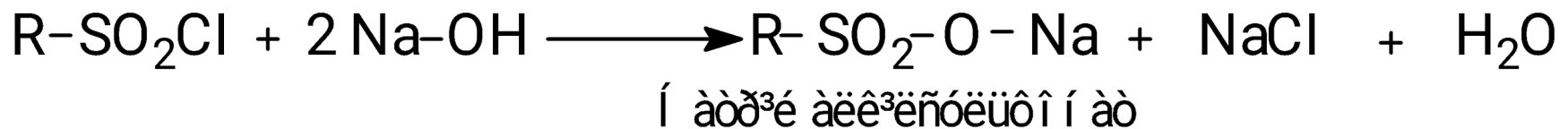
- Алкани за звичайних умов стійкі до дії сульфатної кислоти. При нагріванні сульфатна кислота виступає як окиснювач. Тому перспективними методами одержання сульfoxопохідних є сульfoxлорування і сульfoxокиснення.

- **Сульfoxлорування.**

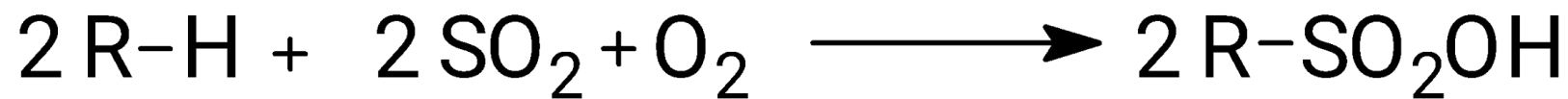




- У реакцію фотохімічного сульфохлорування вступають всі вуглеводні, починаючи з метану, при кімнатній температурі.
- Атоми водню, що зв'язані з вторинними вуглецевими атомами заміщуються легше ніж ті, що зв'язані з первинними. Водні біля третинного вуглецю на сульфохлоридну групу не заміщуються, мабуть внаслідок просторових труднощів.
- Алкансульфохлориди при взаємодії з лугами утворюють солі сульфокислот, які застосовують, як миючі засоби і поверхнево-активні речовини (ПАР).



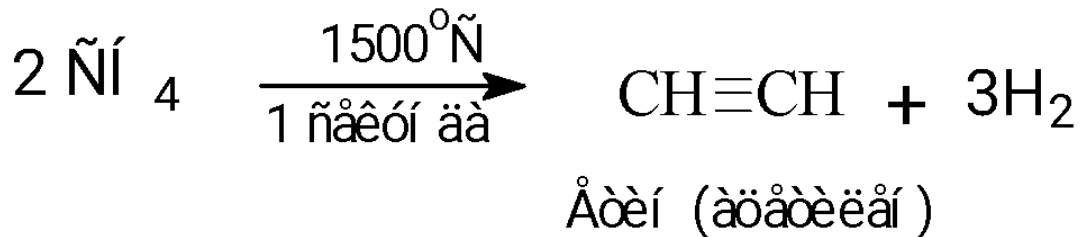
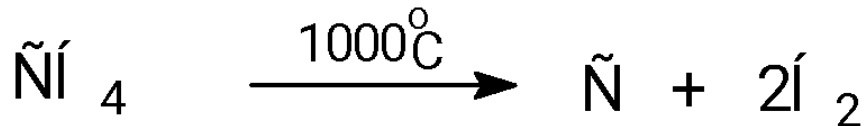
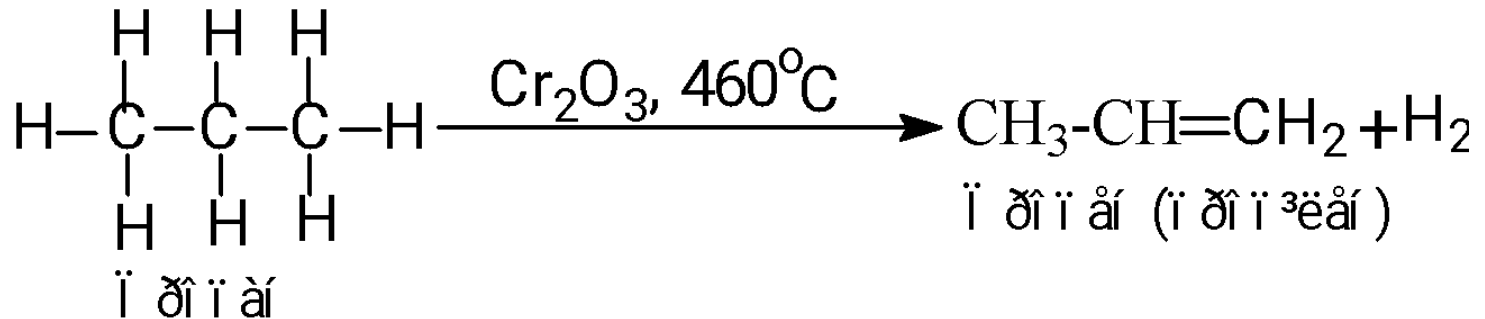
Сульфоокиснення застосовується для одержання алкансульфокислот.



Àëèàí ñóëüôî êèñëî à

Реакції розщеплення

Дегідрування алканів (розщеплення зв'язку C-H, тобто відщеплення водню) дозволяє з насичених вуглеводнів одержати ненасичені:

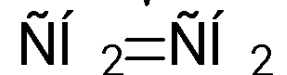
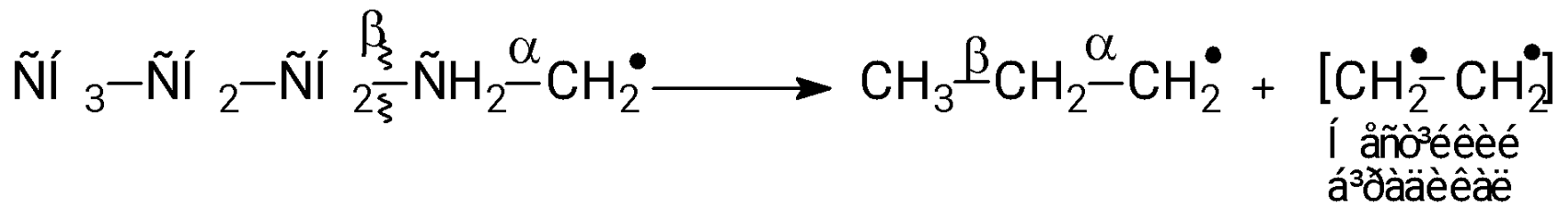
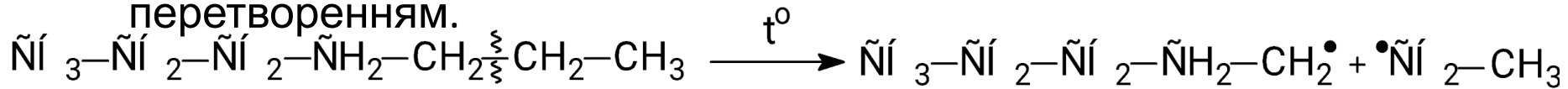


- Розщеплення зв'язків C-C, має місце при крекінгу вуглеводнів.

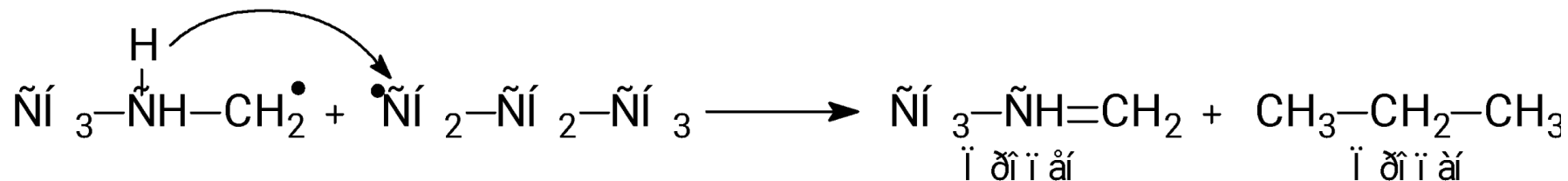
Крекінг алканів

Крекінгом називається термічне перетворення алканів при температурі 470-540°C. Розрізняють *термічний* і *каталітичний* крекінг.

- **2.1. Термічний крекінг.** Буває рідкофазний та газофазний. Це вільнорадикальний процес, в результаті якого утворюються, як правило суміш насичених і ненасичених вуглеводнів.
- При температурі 470-550° алкани розкладаються на вільні радикали, які, в свою чергу, здатні піддаватись подальшим перетворенням.



Реакція диспропорціонування — це реакція β -розпаду за C—H-зв'язком. Але атомарний водень, що утворився би в результаті цієї реакції має дуже високу енергію і тому його відщеплення може протікати тільки при взаємодії з іншим вільним радикалом, який приєднує цей атом водню. В результаті утворюється ненасичений і насичений вуглеводні

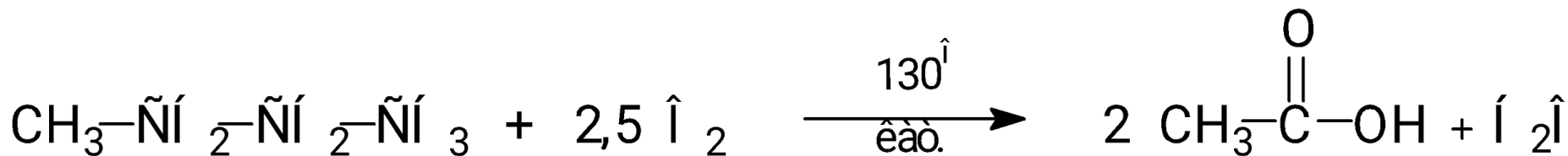


- **Каталітичний крекінг** застосовують, головним чином, з метою одержання розгалужених алканів та алкенів. Процес проходить у присутності алюмосилікатних каталізаторів або AlCl_3 при $450\text{--}530^\circ\text{C}$.
- Одержані за допомогою каталітичного крекінгу розгалужені вуглеводні є цінними високооктановими бензинами.

ОКИСНЕННЯ АЛКАНІВ

Такі традиційні окисники, як KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо на алкани, переважно, не діють. Алкани окиснюються киснем повітря при $110\text{-}190^\circ$ в присутності кобальтового каталізатора. Це так зване **аутоокиснення алканів**. Механізм реакції вільнорадикальний.

- При окисненні алканів утворюються, в основному, карбонові кислоти з домішками кетонів та спиртів.
- Промислове значення має процес окиснення бутану в оцтову кислоту



Основні шляхи промислового використання метану

