



**ВОРОНЕЖСКИЙ ИНСТИТУТ
ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**Классификация
и свойства
основных
классов
органических
веществ**

Е. В. СЕМЕНОВА

ВОРОНЕЖСКИЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ –
АНОО ВО

Е. В. СЕМЕНОВА

**КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Воронеж
2021

УДК 541
ББК 24.1
С 302

*Печатается по решению
Учебно-методического совета
Воронежского института
высоких технологий – АНОО ВО*

Семенова Е. В.

Классификация и свойства основных классов органических веществ. – Воронеж: ВИВТ – АНОО ВО, 2021. – 401 с.

Учебное пособие предназначено для изучения и закрепления теоретического материала по органической химии. Изложены основные положения органической химии, классификация и свойства углеводородов, кислород- и азотсодержащих органических соединений, органические полимерные материалы. Имеются вопросы для самоконтроля и тесты по каждой теме.

Учебное пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность (утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 25 мая 2020 г. № 680) и предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения.

Рецензент:

к.т.н., доцент кафедры «Неорганической химии и химической технологии»
ФГБОУ ВО «ВГУИТ» Лыгина Л.В.

© Семенова Е. В., 2021
© ВИВТ, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
1.1. Предмет органической химии	7
1.2. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова	11
1.3. Валентные состояния атома углерода (гибридизация)	15
1.4. Природа и типы химической связи в органических соединениях	23
1.5. Классификация органических соединений	29
1.6. Типы органических реакций и их механизмы	34
1.7. Взаимное влияние атомов в молекуле	40
1.8. Органические ионы. Понятие о свободных радикалах	42
1.9. Типы изомерии	46
1.10. Качественные реакции органических соединений	50
1.11. Основные источники получения органических соединений	59
Вопросы для самоконтроля	68
Тесты	69
ТЕМА 2. УГЛЕВОДОРОДЫ	74
2.1. Строение и свойства предельных углеводородов	74
2.2. Непредельные углеводороды	103
2.3. Строение и свойства алкенов	110
2.4. Строение и свойства алкадиенов	133
2.5. Строение и свойства алкинов	148
2.6. Строение и свойства ароматических углеводородов	161
2.7. Техносферная опасность производств по получению и переработке углеводородов	193
Вопросы для самоконтроля	209
Тесты	210
ТЕМА 3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	216
3.1. Строение и свойства спиртов	216

3.2. Строение и свойства фенолов	244
3.3. Строение и свойства альдегидов и кетонов	254
3.4. Строение и свойства карбоновых кислот	263
3.5. Строение и свойства сложных эфиров и жиров	274
3.6. Строение и свойства углеводов	276
3.7. Техносферная опасность производств по получению и переработке кислородсодержащих органических соединений	287
Вопросы для самоконтроля	317
Тесты	318
ТЕМА 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	325
4.1. Строение и свойства аминов	325
4.2. Строение и свойства аминокислот	329
4.3. Строение и свойства белков	334
4.4. Строение и свойства нитросоединений	338
4.5. Техносферная опасность производств по получению и переработке азотсодержащих органических соединений	340
Вопросы для самоконтроля	342
Тесты	343
ТЕМА 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	350
5.1. Методы получения полимеров	350
5.2. Строение полимеров	357
5.3. Свойства полимеров	361
5.4. Применение полимеров	365
5.5. Получение, применение и утилизация полимеров, загрязнение окружающей среды	374
5.6. Вопросы техносферной безопасности и экологии химической промышленности	382
Вопросы для самоконтроля	388
Тесты	389
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	400

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность (утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 25 мая 2020 г. № 680) и предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений дневной и заочной форм обучения.

Целью освоения дисциплины является формирование знаний, умений и навыков по соответствующей компетенции, направленное на использование в будущей профессиональной деятельности навыков самостоятельной работы с научными источниками, критического анализа, синтеза и обобщения информации при решении задач химии.

Задачи дисциплины:

- освоение знаний о химической составляющей естественнонаучной картины мира, важнейших химических понятиях, законах и теориях;
- овладение умениями применять полученные знания для объяснения разнообразных химических явлений и свойств веществ;
- приобретение навыков постановки и проведения лабораторных исследований, умения описывать результаты опытов и делать выводы;
- умение применять теоретические знания в профессиональной и практической деятельности.

Процесс изучения дисциплины «Химия» направлен на формирование у обучающихся следующей компетенции (элементов компетенции):

УК-1 способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.

В результате изучения дисциплины обучающиеся должны:

Знать: основы поиска, критического анализа и синтеза информации, системного подхода для решения поставленных задач по химии для использования в будущей профессиональной деятельности.

Уметь: применять основы поиска, критического анализа и синтеза информации, системного подхода для решения поставленных задач по химии для использования в будущей

профессиональной деятельности.

Владеть: навыками применения основ поиска, критического анализа и синтеза информации, системного подхода для решения поставленных задач по химии для использования в будущей профессиональной деятельности.

Индикаторы достижения компетенций:

ИУК-1.1. Анализирует задачу, выделяя ее базовые составляющие. Определяет, интерпретирует и ранжирует информацию, требуемую для решения поставленной задачи.

ИУК-1.4. Рассматривает и предлагает возможные варианты решения поставленной задачи, оценивая их достоинства и недостатки.

Учебное пособие включает 5 тем и позволяет охватить все вопросы органической химии: основные положения органической химии, классификация и свойства углеводов, кислород- и азотсодержащих органических соединений, органические полимерные материалы.

Структура пособия во всех темах едина: сначала излагается теоретический материал темы, затем вопросы для самоконтроля, программа для тестирования. Такой подход позволяет студенту сформировать системное восприятие материала по общей химии.

Отличительные особенности данного учебного пособия от возможных аналогов: материал изложен предельно просто и вместе с тем в полном соответствии с современными представлениями по органической; для каждой темы предложены вопросы для самоконтроля и тесты, направленные на закрепление теоретического материала, а также выявления пробелов в полученных знаниях; список используемых источников достаточно обширен и включает доступные студенту источники. Оно может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы органической химии и для учащихся технических техникумов и старших классов средней школы.

Автор выражает благодарность рецензенту пособия за замечания, сделанные при работе с рукописью.

Автор будет благодарен за замечания и пожелания по существу учебного пособия, а также по поводу незамеченных опечаток.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет органической химии

Органическая химия изучает органические вещества и законы их превращения. К органическим веществам принадлежат соединения углерода с другими элементами. Знаменитый русский химик А. М. Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. Однако некоторые простейшие соединения углерода (углекислый газ, карбиды, соли угольной кислоты – сода, поташ, известняк, мрамор, и др.) очень сходны с типичными неорганическими веществами, поэтому они обычно описываются в курсе неорганической химии. Немецкий химик Карл Шорлеммер определил органическую химию как *химию углеводов и их производных*. Оба определения органической химии являются правильными, но не исчерпывающими. Определение А. М. Бутлерова не подчеркивает качественного отличия органических соединений от неорганических. Определение К. Шорлеммера не охватывает сложных органических соединений, содержащих большое количество атомов других элементов (кремния, титана, азота, серы, кислорода и др.),

Теперь общепринятым считается определение **органической химии как химии соединений углерода**. С органическими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Все органические вещества, известные в те времена, были растительного или животного происхождения. Люди умели готовить вино, выделять сахар из сахарного тростника, получать уксус из прокисшего вина, эфирные вещества из растений и природных смол, красители из растений и ракушек. Особенно много различных органических веществ растительного и животного происхождения было получено в средние века. Все вещества делили на минеральные, животные и растительные.

В XVIII в. химики узнали элементарный состав органических

веществ. Оказалось, что органические вещества состоят из немногих элементов, а именно: из углерода, водорода, кислорода, азота, серы и фосфора (последние четыре элемента встречаются не во всех органических веществах).

Возникновение органической химии как самостоятельной науки можно отнести к 1827 г., когда известный шведский химик Иенс Якоб Берцелиус издал свой учебник по химии, выделив все сведения об органических веществах в самостоятельную главу: «Руководство по органической химии». Эта глава содержала много ошибочных представлений. Во времена Берцелиуса химики не знали строения органических веществ (их структуры), не умели получать органические вещества искусственно. Они считали, что причиной образования органических веществ является особая «жизненная сила» (*Vis vitalis*), присущая только живым организмам и отличающая их от неорганических соединений. Считалось, что химик способен выделить органические вещества из продуктов жизнедеятельности организма, может их проанализировать, но не может синтезировать. Поэтому Берцелиус определил органическую химию как «химию растительных или животных веществ, образующихся под влиянием жизненной силы». Он ввел понятия *органические вещества* и *органическая химия*.

Серьезный удар по витализму как учению о таинственной жизненной силе был нанесен уже в 1828 г. немецким доктором медицины Ф. Вёлером. Нагревая водный раствор цианата аммония, который считали минеральным веществом, он получил мочевины, являющуюся продуктом жизнедеятельности животных организмов.

В дальнейшем химики синтезировали ряд других органических веществ. В 1842 г. Н. Н. Зинин синтезировал анилин, который ранее был выделен из продуктов термического распада природного красителя индиго. В 1848 г. немецкий химик Г. Кольбе и английский химик Э. Франкланд синтезировали уксусную кислоту. В 1854 г. французский химик М. Бертло искусственным путем получил жиры. Постепенно многочисленные факты синтеза органических веществ окончательно опровергли идеалистическое учение о

«жизненной силе».

Ученые пришли к выводу, что при образовании органических веществ действуют те же законы, что и при образовании неорганических веществ. Однако в силу ряда особенностей учение об органических веществах продолжают выделять в особую науку – органическую химию. Эти особенности изложены ниже.

3. . Атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи и кольца. Это одна из причин многообразия органических соединений. Число различных органических веществ необычайно велико: более 18 миллионов (неорганических веществ насчитывается около ста тысяч, простых – 400).

Таблица 1

Рост числа известных органических соединений

Год	Число известных органических соединений
1880	12 000
1910	150 000
1940	500 000
1960	1 000 000
1970	2 000 000
1980	5 500 000
2000	18 000 000

2. Органические вещества менее устойчивы, чем неорганические. Они легко изменяются при нагревании, большей частью горючи. При нагревании в пределах 400-600 °С органические соединения полностью разлагаются и обугливаются, а в присутствии кислорода сгорают. Это объясняется сравнительно небольшой прочностью связи между атомами углерода (355,6кДж/моль).

3. Химические реакции между органическими веществами

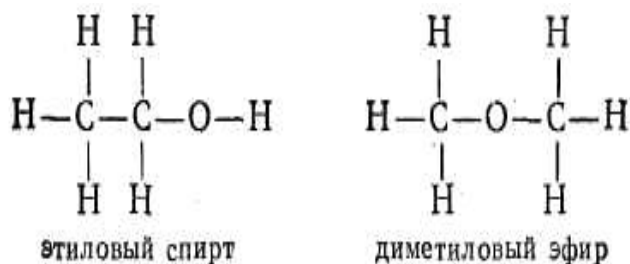
обычно протекают медленнее, чем между неорганическими.

4. Органические соединения можно расположить в ряды сходных по составу и химическим свойствам веществ – *гомологов*.

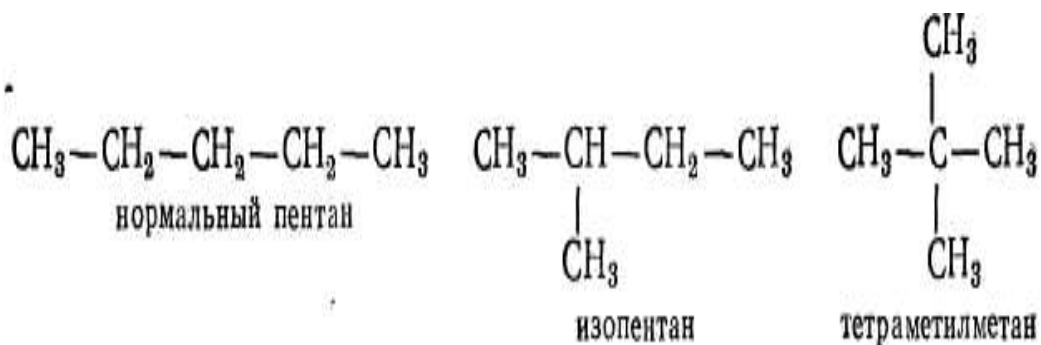
Гомологическим рядом соединений называется такой ряд, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разность CH_2 и имеет сходное строение (например, ряд предельных углеводородов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , ..., $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

5. Для органических веществ характерно явление *изомерии*, очень редко встречающееся среди неорганических соединений.

Изомерами называются вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами. Например,



или



6. Органические соединения являются основным материалом, из которого построены организмы растений и животных, они входят в состав пищи.

7. Особенности атома углерода объясняются его строением: он имеет четыре валентных электрона и образует четыре ковалентные связи. Атомы углерода образуют с другими атомами, а также друг с другом общие электронные пары. При этом на внешнем уровне

каждого атома углерода будет восемь электронов (октет), четыре из которых одновременно принадлежат другим атомам.

Велико теоретическое значение органической химии: она соприкасается с философскими проблемами природы органической материи и сути жизни. Методы органической химии дают возможность исследовать тонкое строение тех соединений, которые составляют живой организм и регулируют его функции. Широко изучаются строение и синтез сложных природных соединений: алкалоидов, ферментов, белков и нуклеиновых кислот. Очень близко соприкасается органическая химия с биохимией и рядом других биологических наук.

С помощью органического синтеза получают разнообразные органические вещества: искусственное волокно, синтетический каучук, красители для текстильной промышленности, пластические массы, химические средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений, синтетические витамины, гормоны, антибиотики, синтетическое горючее для авиамоторов и ракет, взрывчатые вещества, фармацевтические препараты и т. Д. Ни одна отрасль хозяйства не обходится без органической химии.

Обычно для получения органических веществ промышленный органический синтез пользуется дешевым сырьем, таким, как различные сельскохозяйственные отходы (солома, тростник, лузга, кукурузные кочерыжки), природные и промышленные газы (коксовый газ), попутные газы нефтяных источников, нефть, горючие сланцы, каменный и бурый угли, торф, древесина.

1.2. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова

Теория строения – это учение о возможном размещении и взаимном влиянии атомов в молекулах органических веществ.

Знаменитый русский химик А. М. Бутлеров разработал теорию строения органических соединений в 60-х годах прошлого столетия. До создания Бутлеровым этой теории органическая химия

представляла собой сумму не связанных между собой сведений о колоссальном количестве органических веществ. Каждое новое вещество изучали независимо от других. В органической химии было много непонятных фактов. Было неясно, например, почему углерод образует такое большое количество соединений, почему вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, различаются по свойствам, почему количественный состав многих органических соединений не соответствует валентности углерода и т. Д.

Ряд известных ученых внесли свой вклад в создание теории строения органических соединений. Немецкий химик А. Кекуле установил четырехвалентность углерода и показал его способность к образованию углеродных цепей. Шотландский, химик А. Купер также выполнил ряд интересных работ, которые помогли Бутлерову создать теорию строения органических соединений. Бутлеров не только создал эту теорию, но и своими экспериментальными работами доказал ее правильность.

Значение теории строения органических соединений Бутлерова для органической химии можно сравнить со значением периодической системы элементов Д.И. Менделеева для неорганической химии. Теория строения органических соединений дает возможность не только систематизировать все органические вещества, но и объяснить их свойства.

Первое сообщение о созданной им теории Бутлеров сделал 19 сентября 1861 г. На съезде немецких врачей и натуралистов в Шпейере. А в 1864-1866 гг. он издал учебник «Введение к полному изучению органической химии», в котором предмет был изложен на основе новой теории строения.

1. Атомы в молекулах веществ соединены согласно их валентности. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные цепи.

2. Свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и порядком соединения атомов в

молекуле, т.е. химическим строением вещества.

3. Свойства органических соединений зависят не только от состава вещества и порядка соединения атомов в его молекуле, но и от взаимного влияния атомов и групп атомов друг на друга. Наибольшее влияние оказывают атомы, непосредственно связанные друг с другом. Влияние атомов или групп атомов, не связанных непосредственно, ослабевает по мере их удаления друг от друга.

4. Строение молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной.

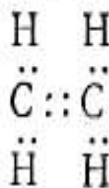
В органической химии в настоящее время применяют *эмпирические, структурные и электронные формулы*. Эмпирические формулы отражают только качественный состав молекулы и количество атомов в ней. Структурные и электронные формулы отражают порядок соединения атомов в молекуле. Ковалентная связь обозначается черточкой. Каждая черточка означает общую пару электронов, связывающую атомы между собой. Для простоты, записи в структурных формулах черточками обозначают только связи между атомами углерода или углерода и кислорода. Например,

1 ацетилен

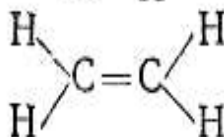
Эмпирические формулы:



Электронные формулы:

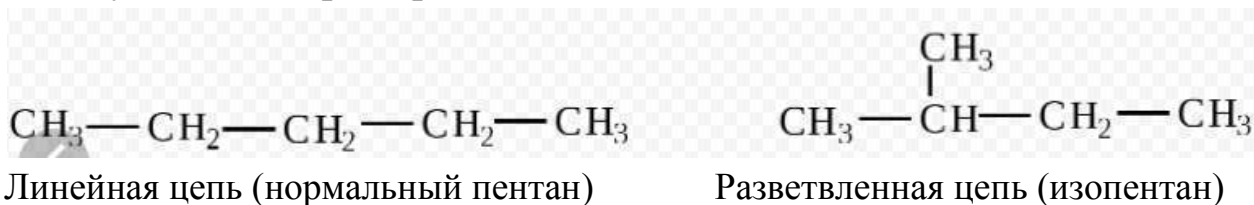


Структурные формулы:



Теория строения позволяет сделать ряд выводов относительно углерода в связи с его положением в периодической системе: 1) углерод является четырехвалентным; 2) углерод обладает индифферентным характером и способен соединяться как с

металлами, так и с неметаллами; 3) все валентности в этом элементе равнозначны и размещены симметрично, они направлены к вершинам правильного тетраэдра; 4) атомы углерода могут соединяться друг с другом и образовывать цепи, затрачивая взаимную связь по одной, по две или три единицы валентности. При этом цепи могут быть линейными, разветвленными или замкнутыми. Например, пентан:



Значение учения о строении органических соединений и его влиянии на их свойства трудно переоценить. Теория А. М. Бутлерова объяснила неясности и противоречия в знаниях об окружающем мире, творчески обобщила достижения в области химии и представила качественно новый подход к пониманию строения и свойств веществ. Она указала направления и возможные пути получения новых необходимых людям лекарственных средств, синтетических красителей, полимеров и пластмасс, взрывчатых и других соединений с заданными свойствами.

И совсем не случайно то, что как и Д. И. Менделеев на основе Периодического закона предсказал существование еще не открытых галлия, скандия и германия, так и А. М. Бутлеров, полагаясь на свою теорию, сумел предсказать существование двух бутанов, трех пентанов, изобутилена, получил трет-бутиловый спирт и доказал существование его изомеров. И это были только лишь самые первые шаги триумфального шествия его теории. Теория строения органических соединений является динамичным, развивающимся учением всей современной, а не только

органической химии.

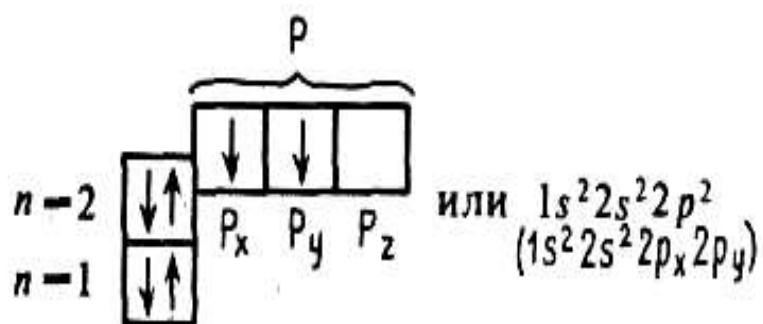
Основное положение современной теории строения соединений можно сформулировать так: свойства веществ зависят не только от их химического строения, но также и от их электронного и пространственного строения.

1.3. Валентные состояния атома углерода (гибридизация)

При изучении органической химии особый интерес представляет электронное строение атома углерода, так как с этим связаны его особые свойства, определяющие во многом различия между органическими и неорганическими соединениями.

Углерод – первый элемент IV группы периодической системы элементов. Два его электрона находятся на внутреннем *K*-уровне, а на внешнем, *L*-уровне, – четыре электрона.

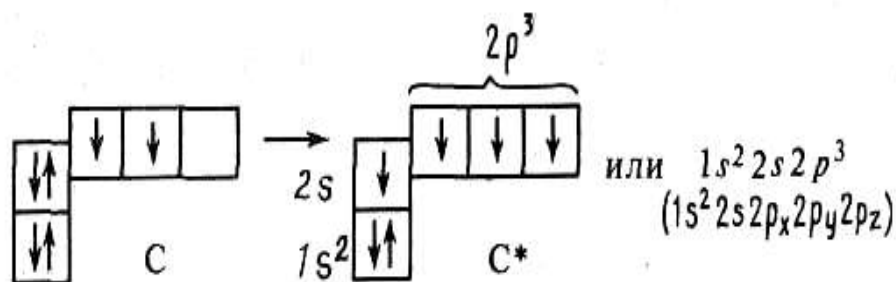
В *основном* состоянии *K*- и *L*-уровни атома углерода имеют строение



В атоме углерода первый уровень составляет одна s-орбиталь, на которой находятся два электрона. Второй энергетический уровень атома углерода также содержит s-орбиталь, но большего размера, так как запас энергии электронов на ней выше, чем у электронов первого уровня, а также три p-орбитали. Это гантелеобразные орбитали одного размера, которые взаимно перпендикулярны, подобно осям координат *x*, *y* и *z* (см. рис. 1). Каждую орбиталь могут занимать два электрона, но с противоположными значениями спинов.

Такое распределение электронов может привести к неверному

выводу о том, что углерод является двухвалентным элементом. Действительно, во втором (наружном) электронном слое спарены только два $2s$ -электрона, в то время как два других $2p$ -электрона остаются неспаренными и способны образовывать химическую связь. Однако необходимо учитывать, что атом углерода в момент химической реакции возбуждается, т.е. переходит из основного состояния ($1s^2 2s^2 2p^2$) в *возбужденное* (условно обозначается C^*). При этом происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на свободную $2p$ -орбиталь:



В результате такого перехода образуются четыре неспаренных электрона – один $2s$ и три $2p$. Это возможно потому, что состояния $2s$ и $2p$ очень близки в энергетическом отношении. Затраченная при этом энергия (676,2 кДж/моль) затем с избытком компенсируется при образовании четырех связей. Но в этом случае можно ошибочно предположить, что в молекуле метана, например, имеются четыре неравноценные связи: одна s - s -связь и три s - p -связи, которые обладают различной энергией. Это противоречит многим экспериментальным данным, согласно которым в симметрично построенных соединениях углерода (метан, тетрахлорид углерода и др.) все связи ($C-H$ или $C-O$) практически одинаковы. Для объяснения этого факта было введено понятие о *гибридизации* (смешении) орбиталей (Л. Полинг, Ж. Слейтер, 1931). Было показано, что электроны в молекулах, как правило, располагаются не на «чистых» s - и p -орбиталях, а на «смешанных» - гибридных. Такие орбитали полнее перекрываются с орбиталями других атомов, образуя более прочные связи. Этому способствует форма гибридных орбиталей (рис. 13, 14). В пространстве они

располагаются на максимальном удалении друг от друга и обладают одинаковой энергией.

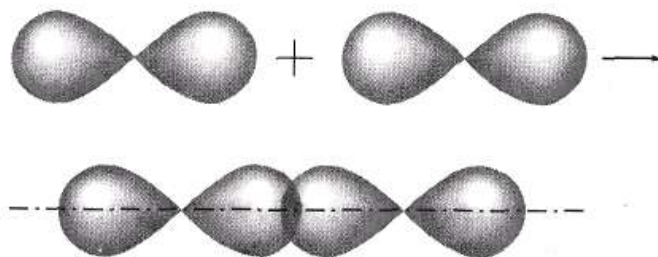
Для атома углерода возможны три валентных состояния с различными типами гибридизации.

Следовательно, атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырех ковалентных связей.

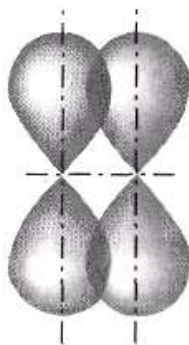
Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома перекрывалась с орбиталью другого. При этом, чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

Химические связи, образующиеся в результате перекрывания электронных орбиталей вдоль линии связи, называются **σ -связями** (**сигма-связями**).

Линия связи – прямая, соединяющая ядра атомов.



Орбитали могут перекрываться в двух областях, образуя ковалентную связь за счет «бокового» перекрывания:



Химические связи, образующиеся в результате «бокового» перекрывания электронных орбиталей вне линии связи, т. е. в двух областях, называются **π -связями** (**пи-связями**).

Атомы углерода, входящие в состав органических соединений, будут всегда четырехвалентны, имеют электронную конфигурацию

$1s^2 2s^2 2p^2$ и могут находиться в трех валентных состояниях.

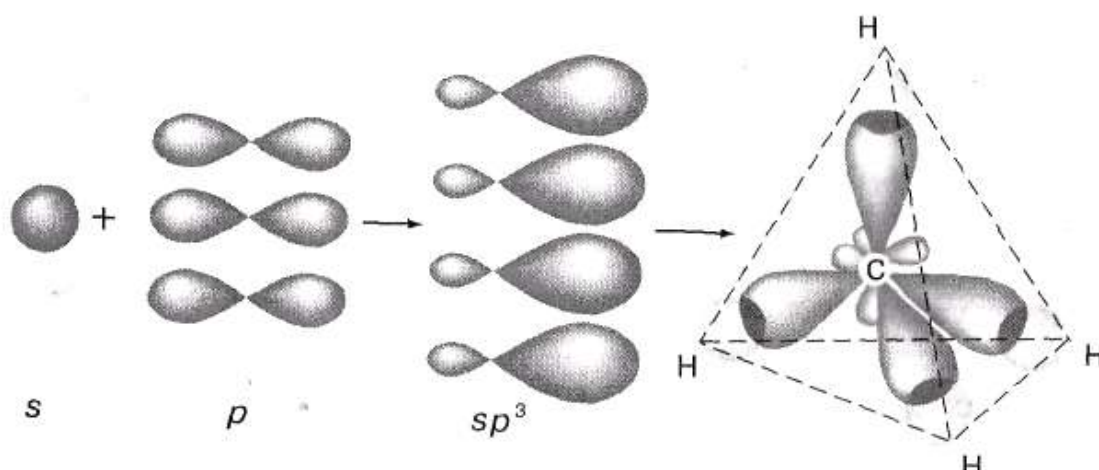


Рис. 1. sp^3 -Гибридизация и молекула метана

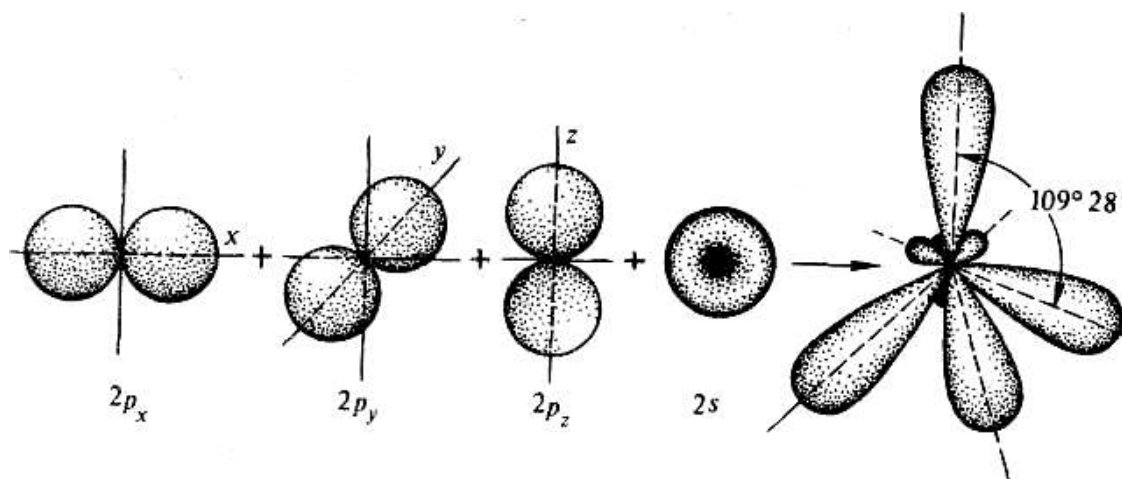


Рис. 2. Схема образования четырех sp^3 -гибридных атомных орбиталей

Первое валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы метана CH_4 .

При образовании молекулы метана CH_4 атом углерода из основного состояния переходит в возбужденное состояние и имеет четыре неспаренных электрона: один s - и три p -электрона, которые и участвуют в образовании четырех σ -связей с четырьмя атомами водорода. При этом следует ожидать, что три связи $C-H$, образованные за счет спаривания трех p -электронов атомов углерода с тремя s -электронами трех атомов водорода ($s-p$), должны бы отличаться от четвертой ($s-s$) связи прочностью, длиной,

направлением. Расчет электронной плотности в кристаллах метана показывает, что все связи в его молекуле равноценны и направлены к вершине тетраэдра. Это объясняется тем, что при образовании молекулы метана ковалентные связи возникают за счет взаимодействия не «чистых», а так называемых *гибридных*, т. е. усредненных по форме и размерам (а следовательно, и по энергии), орбиталей.

Гибридизацией орбиталей называется процесс выравнивания их по форме и энергии.

Число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей. По сравнению с ними гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов.

В молекуле метана и в других алканах, а также во всех органических молекулах по месту одинарной связи атомы углерода будут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации, т. е. у атома углерода гибридизации подверглись орбитали одного s - и трех p -электронов и образовались четыре одинаковые гибридные орбитали.

В результате перекрывания четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется тетраэдрическая молекула метана с четырьмя одинаковыми σ -связями под углом $109^\circ 28'$ (рис. 13). Если в молекуле метана заменить один атом водорода на группу CH_3 , то получится молекула этана CH_3-CH_3 .

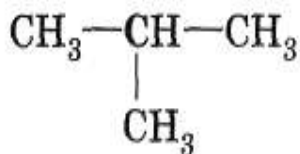
Атом углерода, при котором находятся три атома водорода и один атом углерода, называют *первичным*.

В молекуле этана существует одинарная (ее иногда называют ординарной, обычной) неполярная углерод-углеродная связь длиной 0,154 нм.

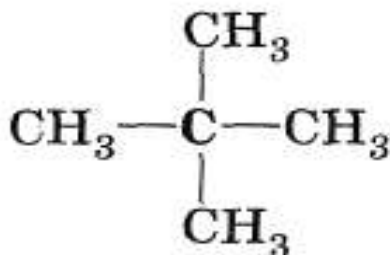
В молекуле пропана $CH_3-CH_2-CH_3$ при центральном атоме углерода находятся два атома водорода и два атома углерода. Такой атом называют *вторичным*.

Если атом углерода связан с тремя углеродными атомами, то

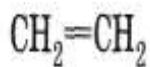
говорят о **третичном** атоме:



Углерод, при котором находятся четыре атома углерода, называется **четвертичным**:



Второе валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы этилена C_2H_4 . Как вы помните, в ней между атомами углерода **двойная связь**, которая отражается в структурной формуле двумя одинаковыми черточками:



Связи, отраженные этими черточками, хотя и ковалентные, но разные по способу перекрывания – одна из них σ , другая - π .

В молекуле этилена каждый атом углерода соединен не с четырьмя, а с тремя другими атомами (с одним атомом углерода и двумя атомами водорода), поэтому в гибридизацию вступают только три электронные орбитали: одна s и две p , т. е. происходит sp^2 -гибридизация. Эти три орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. Орбитали каждого атома углерода перекрываются с s -орбиталями двух атомов водорода и с одной такой же « p^2 -гиб-ридной орбиталью соседнего атома углерода и образуют три (σ -связи под тем же углом 120° . Следовательно, молекула этилена будет иметь плоскостное строение. Две p -орбитали атомов углерода, которые не участвуют в гибридизации, будут перекрываться в двух областях, перпендикулярных плоскости молекулы («боковое перекрывание»), и образуют π -связь (рис. 3, 4).

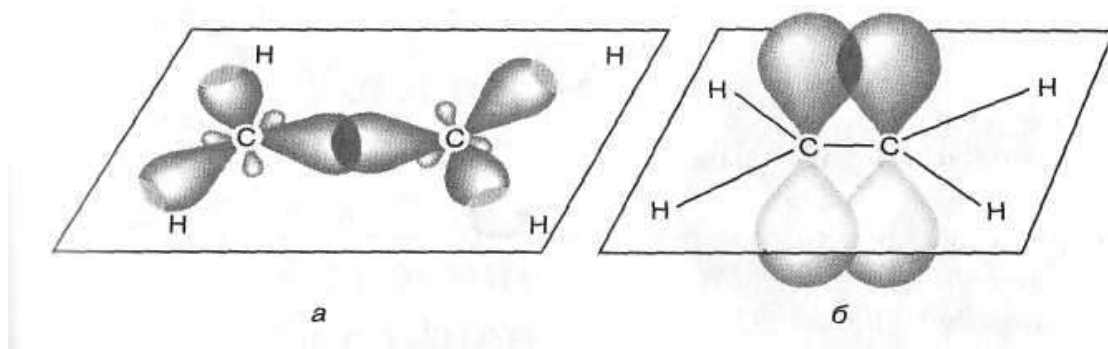


Рис. 3. Строение молекулы этилена: а – образование σ -связи; б – образование π -связи

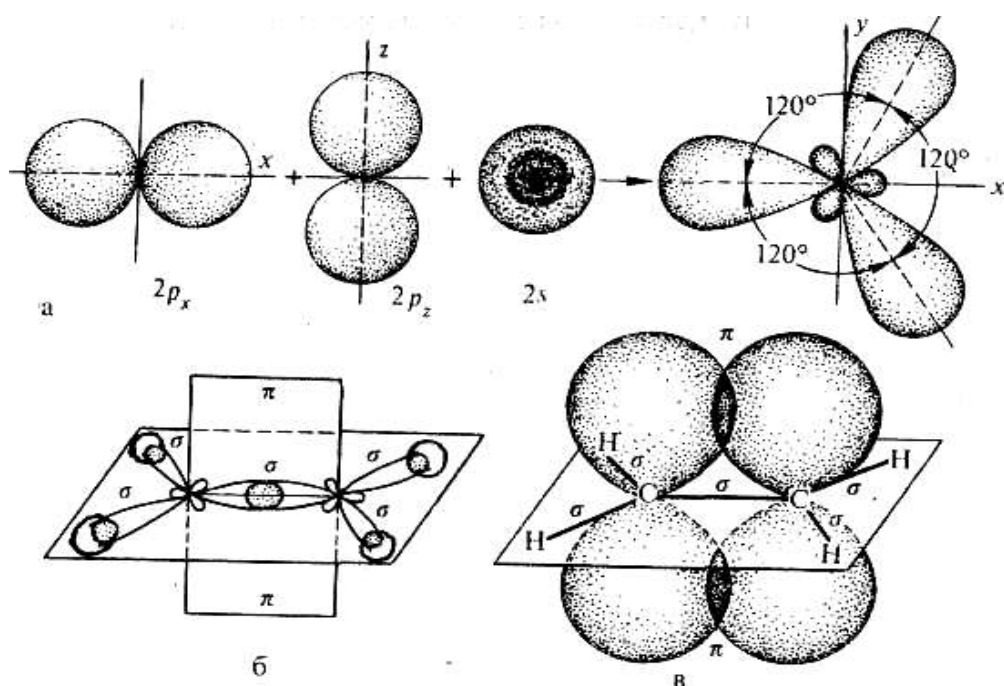


Рис. 4. Схема образования трех sp^2 -гибридных орбиталей (а); схема строения связей этилена (б); образование π -связи за счет перекрывания двух негибридизованных 2р-орбиталей (в)

Однако «боковое» перекрывание р-орбиталей происходит в меньшей степени, чем р-орбиталей по линии связи, и, кроме того, оно образуется на большем удалении от ядер связывающихся атомов. Поэтому π -связь будет менее прочной, чем σ -связь. И тем не менее под воздействием π -связи атомы углерода еще более сближаются друг с другом: в молекулах метана CH_4 и этана C_2H_6 расстояние между ядрами атомов (длина связи) составляет 0,154

нм, а в молекулах этилена C_2H_4 – 0,134 нм.

Третье валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы ацетилена C_2H_2 , в которой реализуется тройная связь $C\equiv C$: одна σ -связь и две π -связи. Молекула ацетилена имеет линейное строение, так как в ней каждый атом углерода соединен σ -связями только с двумя другими атомами – атомом углерода и атомом водорода, при этом происходит ***sp-гибридизация***, в которой участвуют лишь две орбитали – одна s и одна p . Две гибридные орбитали ориентируются друг относительно друга под углом 180° и образуют две σ -связи с s -орбиталью атома водорода и еще одну σ -связь с sp -гибридной орбиталью соседнего атома углерода. Не вступившие в гибридизацию две p -орбитали при боковом перекрывании с подобными орбиталями образуют еще две π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 5, 6).

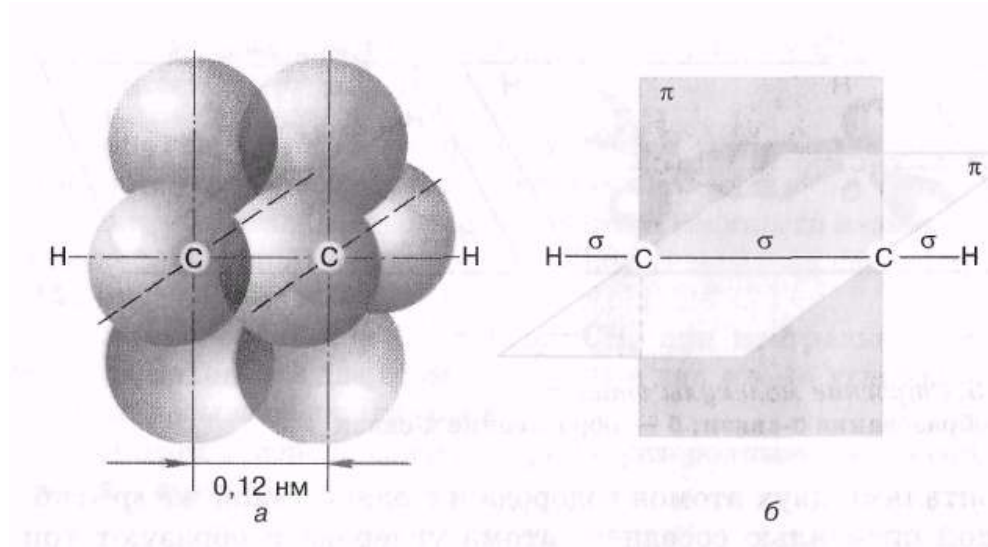


Рис. 5. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена: *а* – попарное боковое перекрывание p -орбиталей; *б* – две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π -связей

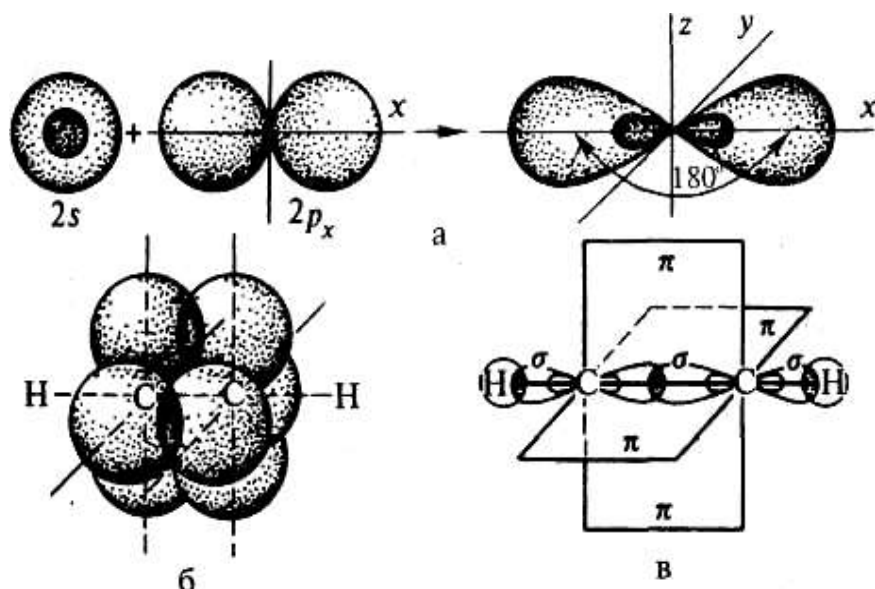


Рис. 6. Схема образования двух sp -гибридных орбиталей (а); образование двух π -связей за счет перекрывания четырех негибридизованных $2p$ -орбиталей (б); взаимное расположение σ - и π -связей в молекуле ацетилена (в)

Появление третьей связи обуславливает дальнейшее сближение атомов углерода – расстояние между ними (длина $C\equiv C$ связи) в молекуле ацетилена равно 0,120 нм.

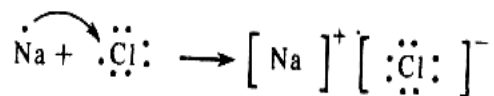
1.4. Природа и типы химической связи в органических соединениях

Химическая связь между атомами осуществляется с помощью электронов. Следовательно, теория химической связи должна быть обязательно электронной теорией.

Основные типы химической связи – ионная и ковалентная.

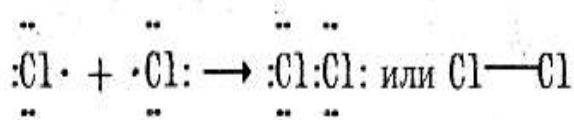
Ионная (электровалентная, или гетерополярная) *связь*. С помощью ионной связи построено большинство неорганических соединений. Эта связь возникает между атомами, которые сильно отличаются по электроотрицательности. Процесс образования связи состоит в передаче электрона от одного атома к другому. Образовавшаяся при этом общая электронная пара затем переходит (смещается) к одному из соединяющихся атомов – возникают два

противоположно заряженных иона, которые связываются силами электростатического взаимодействия. Схематически это можно представить так:



Ионная связь имеет свои особенности. Она отличается значительной полярностью, а вещества, содержащие такую связь, характеризуются высокими (по сравнению с органическими веществами) температурами плавления и кипения, хорошей растворимостью в полярных растворителях, огромной скоростью протекания реакций и электрической проводимостью их растворов.

Ковалентная (неэлектровалентная, или гомеополярная) связь. При образовании связи между атомами, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно, *передачи электронов от одного атома к другому не происходит*. В этом случае связь образуется за счет *обобществления* неспаренных электронов (двух, четырех или шести), принадлежащих обоим атомам до образования химической связи (Коссель, Льюис, 1916). Каждая из этих электронных пар образует только одну ковалентную связь, обозначаемую черточкой:



Ковалентная связь – наиболее распространенный тип химической связи в органической химии. Она образуется при перекрывании орбитали одного атома с орбиталью другого. Таким образом, при образовании ковалентной связи образуются устойчивые электронные оболочки (октеты) путем обобществления электронов, а не путем их отдачи – присоединения.

Ковалентная связь может быть простой (одинарной), двойной и тройной. Связь между атомами, осуществляемая одной парой электронов, максимальная плотность которых расположена на линии, соединяющей центры этих атомов, называют *простой*

(одинарной) или σ (сигма)-связью.

Такая связь может быть образована при перекрывании орбиталей как s -, так и $2p$ -электронов, а также электронов, находящихся в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. При перекрывании двух $2p$ -орбиталей σ -связь образуется при условии, если они перекрываются «лбами», а не «боками».

В предельных углеводородах, в которых атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, содержатся только σ -связи.

Если в образовании ковалентной связи принимают участие две или три электронные пары, то такую химическую связь называют *кратной*. Она может быть *двойной* (в случае двух пар электронов) или *тройной* (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ -связи и одной или двух π (пи)-связей. В этом случае σ -связь образуется в результате перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей, а π -связь – негибридизованных $2p$ -орбиталей. Электроны, принимающие участие в образовании π -связи, обычно называют *π -электронами*.

Двойная углерод-углеродная связь характерна для этиленовых углеводородов, а тройная – для ацетиленовых.

Молекула с ковалентной связью может быть *неполярной*, если связанные этой связью атомы имеют одинаковые электроотрицательности (например, в случае молекулы водорода). Если же один из атомов обладает большим сродством к электрону и в результате этого электронная плотность смещена в его сторону, то такая молекула или связь будет *полярной*. Например, в формуле $C^{\delta+}H_3-Cl^{\delta-}$ знаки $\delta+$ и $\delta-$ (дельта) означают, что на атоме хлора имеется избыточная электронная плотность (*частичный отрицательный заряд*), а на атоме углерода их дефицит (*частичный положительный заряд*). Смещение электронной плотности можно показать стрелкой: $CH_3 \rightarrow Cl$. Таким образом, чем больше разница в электроотрицательности атомов, связанных ковалентной связью, тем более полярна молекула (или связь). Практически все

ковалентные связи полярны (за исключением симметричных молекул). Полярность является очень важной характеристикой химических связей, определяя во многом физические и химические свойства и поведение органических соединений. От наличия того или иного заряда на атоме зависит его реакционная способность.

Полярность связи, т. е. степень смещения электронной плотности, может быть количественно охарактеризована с помощью *электрических моментов диполей*. Электрический момент диполя μ -связи является векторной величиной, равной произведению заряда e на расстояние r между центрами тяжести зарядов: $\mu = er$, и измеряется в кулон-метрах (Кл-м). Электрический момент диполя иногда выражают в дебаях (D) ($1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл-м). Электрический момент диполя молекулы, имеющей несколько связей, можно представить как векторную сумму электрических моментов диполей этих связей, полученную путем сложения их по правилам векторной алгебры.

Кроме полярности, которая характеризует химические связи в *статическом* состоянии, каждая связь может обладать еще и *поляризуемостью* – способностью изменять свою полярность под воздействием внешнего электромагнитного поля. Такое поле может создавать и атакующий реагент, и растворитель. Поэтому поляризуемость играет большую роль в химических реакциях.

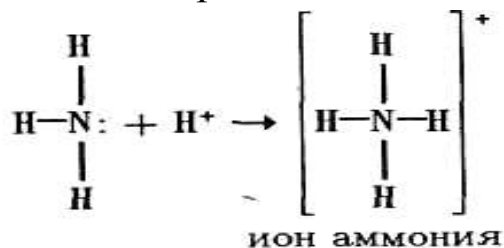
Ковалентная связь характеризуется ярко выраженной *направленностью* в пространстве. В этом и состоит отличие ковалентной связи от других видов связи. Направленность ковалентной связи означает, что ее образование происходит не в любых направлениях пространства, а только в определенных. Углы, которые образуют ковалентные связи между собой, связаны с валентным состоянием углерода. Так, при sp^3 -гибридизации угол между гибридными орбиталями составляет $109^\circ 28'$, при sp^2 -гибридизации он равен 120° , а при sp -гибридизации – 180° . Направленность ковалентных связей определяет пространственное расположение атомов в молекулах органических веществ.

Кроме направленности ковалентную связь характеризует *длина*

связи, равная расстоянию между ядрами атомов, выраженная в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Длина связи зависит от ее характера: чем больше кратность связи, тем она короче ($\text{C-C } 0,154 \text{ нм}$; $\text{C=C } 0,134 \text{ нм}$; $\text{C}\equiv\text{C } 0,120 \text{ нм}$).

Ковалентная связь определяется также *энергетической* характеристикой: выше энергия связи – прочнее связь.

Координационная связь – частный случай ковалентной связи. Такая связь возникает, когда один из атомов имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, готов ее принять (имеет свободную орбиталь). Как принято говорить, второй атом имеет «электронную вакансию». У него до октета не хватает двух или более электронов. В этом случае происходит также обобществление электронов, но не на равных «паях», а путем передачи пары электронов одним из атомов в общее пользование. Другой атом предоставляет только свою свободную орбиталь, способную принять эти электроны:



Атом, который обладает неподеленной парой электронов и предоставляет их для образования новой химической связи, называют *донором*, а атом, который принимает их, – *акцептором*. Поэтому такую связь часто называют *донорно-акцепторной связью*.

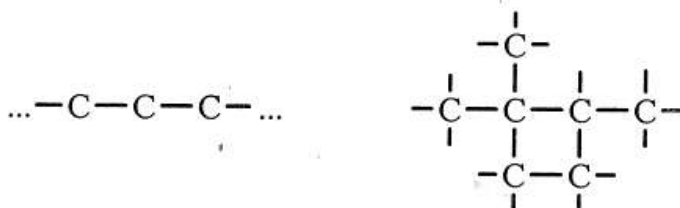
Разновидностью координационной связи является *сепиполярная* связь. Эта связь осуществляется также за счет неподеленной пары электронов одного из атомов. Отдавая эту пару для образования связи, атом приобретает положительный заряд, а у другого атома, принявшего эту пару, появляется отрицательный заряд. В результате новую связь можно рассматривать как одновременное проявление двух видов связи ковалентной (за счет обобществленной электронной пары) и ионной (за счет взаимодействия противоположных зарядов). Например:

1.5. Классификация органических соединений

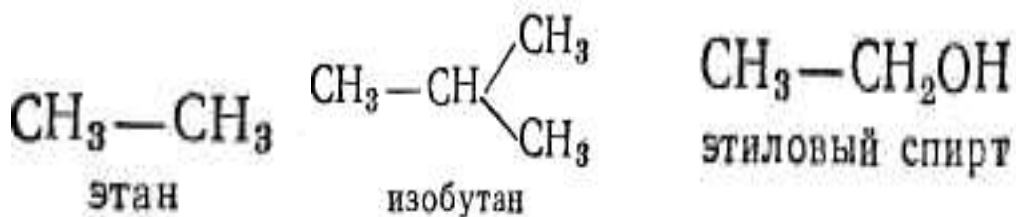
Все органические соединения в зависимости от природы углеродного скелета можно разделить на *ациклические* и *циклические*.



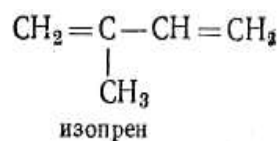
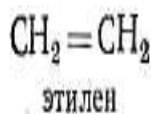
3. . *Ациклические* (нециклические, цепные) соединения называют также *жирными* или *алифатическими*. Эти названия связаны с тем, что одними из первых хорошо изученных соединений такого типа были природные жиры. Ациклические (алифатические) соединения вещества, имеющие незамкнутую, прямую или разветвленную цепь углеродных атомов:



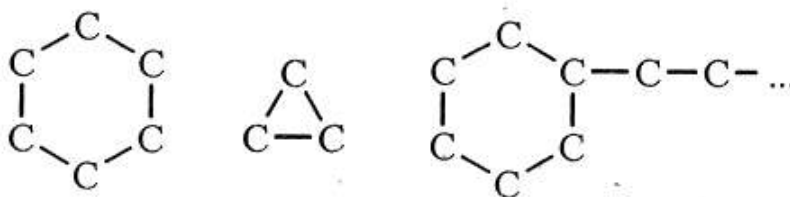
Среди ациклических соединений различают *предельные*, например:



и *непредельные*, например:



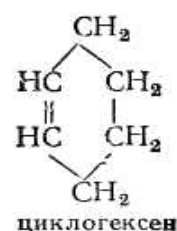
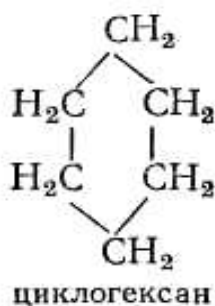
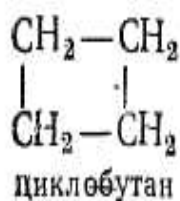
2. Среди **циклических** соединений обычно выделяют *карбоциклические*, молекулы которых содержат кольца из углеродных атомов,



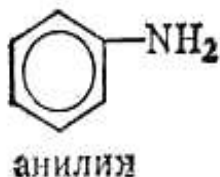
и *гетероциклические*, кольца которых содержат кроме углерода атомы других элементов (кислорода, серы, азота и др.).

Карбоциклические соединения подразделяются на *алициклические* (предельные и непредельные), похожие по свойствам на алифатические, и *ароматические*, которые содержат бензольные кольца.

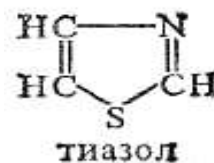
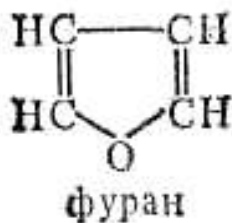
Примеры *алициклических* соединений:



ароматических:

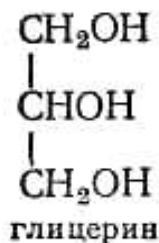


гетероциклических:



В состав многих органических соединений кроме углерода и водорода входят и другие элементы, причем в виде *функциональных групп* – групп атомов, определяющих химические свойства данного класса соединений. Наличие этих групп позволяет подразделить указанные выше типы органических соединений на классы и облегчить их изучение.

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп, например:



Подробно классификация органических соединений представлена в следующей табл. 2 и 3.

Таблица 2

Классификация органических соединений

Общая формула	Название	Пример
$C_n H_{2n+2}$	Предельные углеводороды (алканы)	CH_3-CH_3 этан
$C_n H_{2n}$	Непредельные углеводороды (алкены)	$CH_2=CH_2$ этилен
$C_n H_{2n-2}$	Диеновые углеводороды	$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3
$C_n H_{2n-2}$	Ацетиленовые углеводороды (алкины)	$HC\equiv CH$ ацетилен
$C_n H_{2n-6}$	Ароматические углеводороды (арены)	C_6H_6 бензол
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R$	Сложные эфиры	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5$ уксусноэтиловый эфир
$R-O-R$	Простые эфиры	CH_3-O-CH_3 диметиловый эфир
$C_m(H_2O)_n$	Углеводы	$C_6(H_2O)_6$ глюкоза
$\begin{array}{c} CH_2-O-C(O)-R' \\ \\ CH-O-C(O)-R'' \\ \\ CH_2-O-C(O)-R''' \end{array}$	Жиры	$\begin{array}{c} CH_2-O-C(O)-C_{15}H_{31} \\ \\ CH-O-C(O)-C_{17}H_{35} \\ \\ CH_2-O-C(O)-C_{17}H_{35} \end{array}$ (триглицерид)
$\begin{array}{c} H_2N-CH-COOH \\ \\ R \end{array}$	Аминокислоты	H_2NCH_2COOH глицин

Таблица 3

Классификация органических соединений

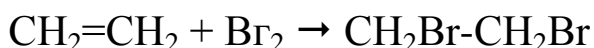
Функциональ- ная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксип	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды	$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C=O$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C=O$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{matrix} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$	Карбоксип	Карбоновые кислоты	$R-C \begin{matrix} O \\ // \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Схема генетической связи органических соединений

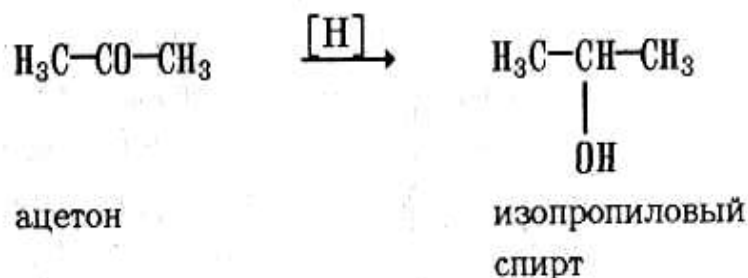
показывает исходные вещества и главный продукт реакции, а также – условия проведения реакции. Для этого вместо знака равенства используют стрелку, указывающую путь превращения веществ.

В органической химии часто встречаются следующие типы химических реакций.

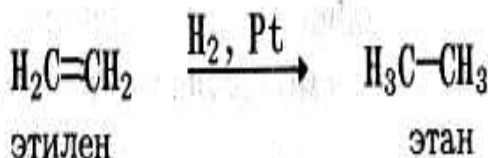
Реакции присоединения. В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество:



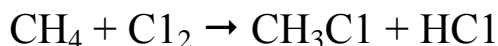
К реакциям присоединения можно отнести и реакции **восстановления** (присоединение атомов водорода). Эта реакция является обратной реакции окисления. Действие восстанавливающего реагента обозначается символом [H]:



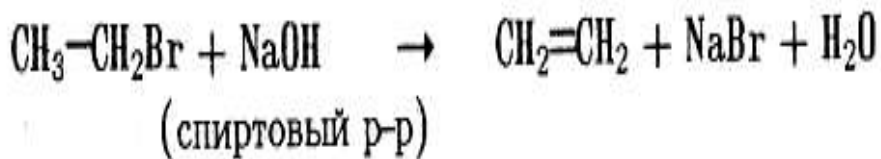
Частным случаем реакции восстановления является **гидрирования**:



Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые соединения:

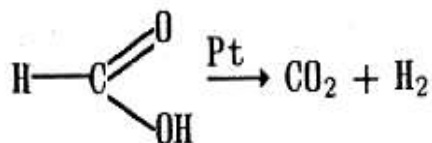


Реакции отщепления (элиминирования). В результате такой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:

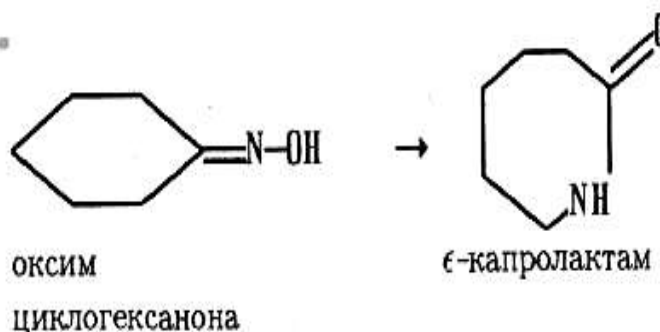


Реакции разложения. Эти реакции приводят к образованию

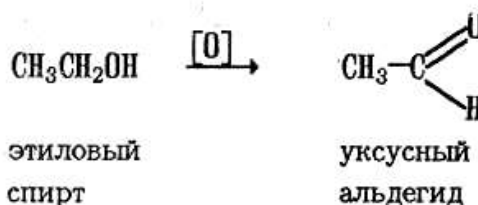
новых веществ более простого строения в результате разложения исходного соединения на два или более:



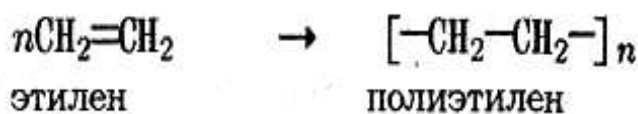
Перегруппировки. При этом происходят внутримолекулярные перемещения атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы соединений, участвующих в реакции:



Реакции окисления. При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или окислителями (действие окисляющего реагента обозначается в схеме реакции символом [O]) образуется новое вещество:

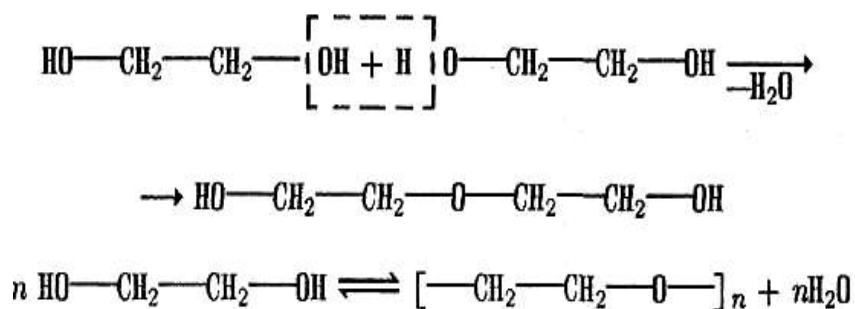


Реакции полимеризации. В результате присоединения друг к другу большого числа простых веществ (мономеров) образуется вещество сложного строения с большой молекулярной массой (полимер):



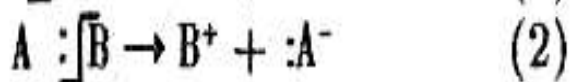
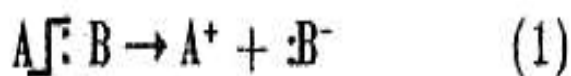
Реакции конденсации и поликонденсации. Образуется сложное вещество в результате соединения нескольких молекул

(иногда – большого числа), протекающего с отщеплением более простых веществ (воды, аммиака и др.):



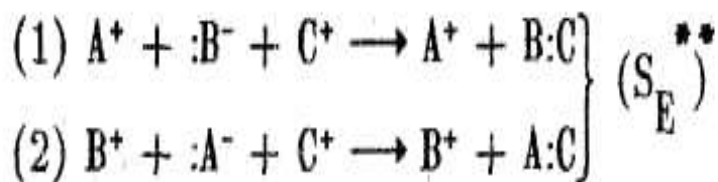
Однако органические реакции удобнее **классифицировать по их механизмам**. Под **механизмом химической реакции** понимают путь, который приводит к разрыву старой химической связи и образованию новой. Чтобы установить, как протекает этот процесс, необходимо представить все последовательные состояния, через которые проходит система «реагирующая молекула – реагент». При этом необходимо учитывать образование не только конечных продуктов реакции, но и промежуточных, а также влияние изменения условий на протекание реакции. Рассмотрим наиболее простой случай – реакцию замещения. Она сопровождается разрывом одинарных связей (σ -связей) и образованием новых с заменой одной атомной группировки на другую. В зависимости от характера атакующего реагента и природы связей в реагирующей молекуле разрыв σ -связи может протекать по двум основным механизмам. Под атакующим реагентом обычно понимают наиболее простое по строению вещество. Основное органическое вещество, участвующее в реакции, обычно называют «субстратом».

3. . Гетеролитический (ионный) механизм. Молекула $\text{A}:\text{B}$, состоящая из атомов А и В, под действием реагента С способна разрываться по двум направлениям – (1) и (2) с образованием ионов:

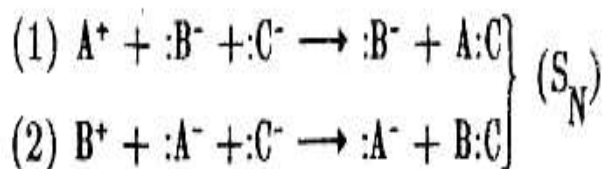


При этом электронная пара, связывающая атомы А и В, не разъединяется, а полностью переходит к одному из атомов (А или В).

В зависимости от характера реагента (C^+ или $:C^-$) и гетеролитического разрыва химической связи образуются различные продукты (молекулы и ионы):

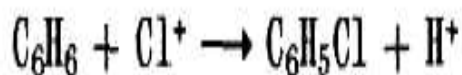


или



Реагент C^+ не располагает электронной парой для вновь образующейся связи, а использует ту пару электронов, которая принадлежала реагирующей молекуле А:В. Такой реагент называют *электрофильным* («имеющим сродство к электрону») или *электроноакцепторным*. К таким реагентам относятся катионы H^+ , Cl^+ , N^+O_2 , S^+O_3H , R^+ , $R-C^+=O$ и молекулы со свободными орбиталями ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.).

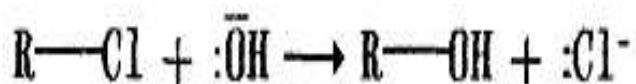
Реакции, идущие с участием таких реагентов, называют *электрофильными* реакциями (замещения или присоединения). При этом субстрат (реагирующая молекула) проявляет *нуклеофильные* свойства. Пример электрофильного замещения



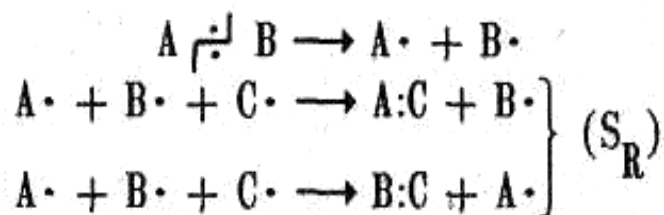
Другой реагент ($:C^-$) располагает электронной парой для образования новой связи. Такой реагент называют *нуклеофильным* («имеющим сродство к ядру») или *электронодонорным*. К этим

реагентам относятся анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: HO , RO , Cl , RCOO , CN , R , $:\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{O}:$, $:\text{NH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}:\text{H}$ и др. Реакции, протекающие с участием таких реагентов, называют *нуклеофильными* реакциями (замещения, присоединения или отщепления). При этом реагирующая молекула проявляет *электрофильные* свойства.

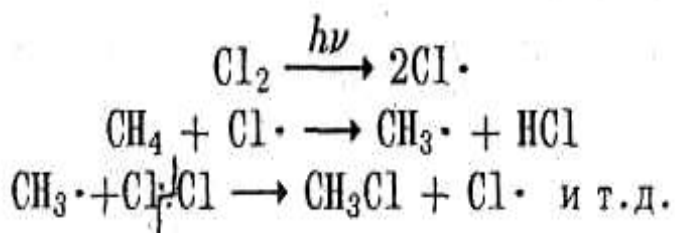
Пример нуклеофильного замещения:



2. Гемолитический (радикальный) механизм. Эти реакции идут в том случае, если атакующий реагент С – свободный радикал (частица с неподеленным электроном):



Пример радикального замещения:



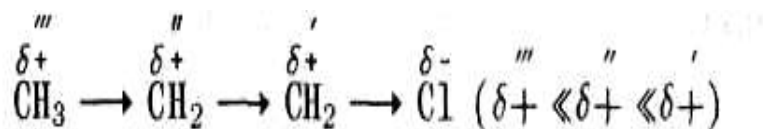
По радикальному механизму могут протекать реакции замещения, присоединения или отщепления.

Ионные реакции катализируются обычно кислотами или основаниями. Они зависят от природы растворителя и редко идут в паровой фазе. Радикальные реакции катализируются светом, высокой температурой или веществами, способными распадаться на радикалы. Эти реакции протекают обычно в неполярных растворителях или паровой фазе.

1.7. Взаимное влияние атомов в молекуле

Взаимное влияние атомов в молекуле связано прежде всего с перераспределением в ней электронной плотности. Это перераспределение может осуществляться при помощи двух электронных эффектов – *индуктивного эффекта* и *эффекта сопряжения*.

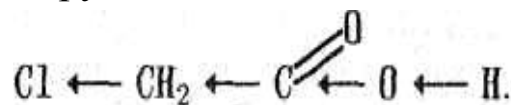
В симметричной молекуле, состоящей из схожих по электроотрицательности атомов (при условии, если молекула находится в статическом состоянии), электронная плотность распределена равномерно. Однако под влиянием реагента в такой молекуле может происходить частичное смещение электронного облака. Особенно это заметно в случае несимметричного строения молекул (например, $R-CH=CH_2$). Если же в молекуле атомы значительно отличаются по электроотрицательности, то смещение электронной плотности происходит в сторону атома (группы) с большей электроотрицательностью. В результате этого σ -связь поляризуется, оказывая влияние и на соседние связи. Эффект, связанный со смещением электронной плотности вдоль σ -связей под влиянием различных по электронной природе атомов или групп, называют *индуктивным эффектом (I)*. Этот эффект является наиболее простой формой проявления взаимного влияния атомов в молекуле. По мере удаления от атома (или группы атомов), вызывающего смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта в насыщенных системах быстро ослабевает, например:



Если смещение электронной плотности происходит по цепи в сторону заместителя (например, атома хлора), то такой эффект называют *отрицательным (-I)*. В том случае, если атом (или группа) смещает электронную плотность в сторону цепи (от себя),

то индуктивный эффект будет *положительным* (+I).

Классическим примером проявления индуктивного эффекта является возрастание силы уксусной кислоты при замене атома водорода метильной группе на галоген:



Индуктивный эффект оказывает большое влияние на свойства органических соединений и направление химических реакций.

В молекулах с сопряженными двойными связями, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители, под влиянием последних происходит смещение π -электронного облака вдоль системы. В результате этого на противоположных концах такой системы появляются различные по знаку, но равные по величине частичные заряды. Такой тип электронного влияния называют *эффектом сопряжения* (C) или *мезомерным эффектом** (M). Как и в случае индуктивного эффекта, группы, смещающие π -электронную плотность в сторону системы, проявляют +C-эффект. Наоборот, группы, вызывающие такое смещение в свою сторону, обладают – C-эффектом. Сопряжение связей в нереагирующей молекуле называют *статическим эффектом сопряжения*. При взаимодействии молекулы, имеющей систему сопряженных связей, с атакующим реагентом происходят глубокие изменения в этой системе, связанные с перераспределением электронной плотности. В этом случае проявляется *динамический эффект сопряжения*. Примером влияния эффекта сопряжения на направление реакции может служить реакция ненасыщенного альдегида (акролеина) с бромоводородом. Реакция идет не по правилу Марковникова, так как этот альдегид имеет систему двух сопряженных двойных связей (этиленовая и карбонильная), к концам которой и происходит присоединение HBr (за счет перераспределения электронной плотности):

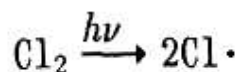


При этом атом углерода принимает или теряет один электрон.

Присоединение к углеродному атому или отрыв от него двух или более электронов связаны с очень большой затратой энергии, поэтому получение высокозарядных углеродных ионов – маловероятный процесс.

Органические ионы – активные заряженные частицы, время жизни которых незначительно. Однако роль их в органической химии очень большая, так как многие реакции протекают с их участием.

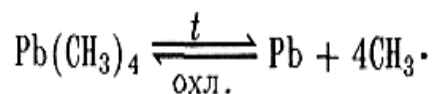
При гомолитическом разрыве связи пара электронов разъединяется с возникновением *свободных радикалов* (от лат. Radix – корень). Свободные радикалы – это молекулы или атомы, имеющие неспаренный (неподеленный) электрон на внешней (валентной) оболочке, т. е. являются незаряженными частицами:



Наличие свободной валентности, т.е. нечетного, неспаренного электрона, придает свободным радикалам специфические свойства: высокую химическую активность, парамагнетизм * и т. д.

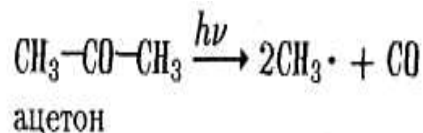
* Парамагнитными свойствами обладают вещества, молекулы которых имеют магнитный момент. Ампула с таким веществом в магнитном поле, подобно магнитной стрелке, будет стремиться ориентироваться в определенном направлении.

Впервые возможность существования устойчивых свободных радикалов была показана М. Гомбергом (1900). Что же касается неустойчивых радикалов, например метила, то они были обнаружены только в 1929 г. Ф. Панетом при термическом разложении тетраметилсвинца:

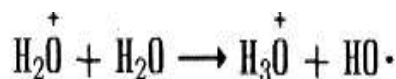


Чтобы получить свободные радикалы, необходимо затратить определенную энергию. Существует несколько способов их получения: нагревание органических веществ до температуры 700-

1000 °C (термическое разложение)

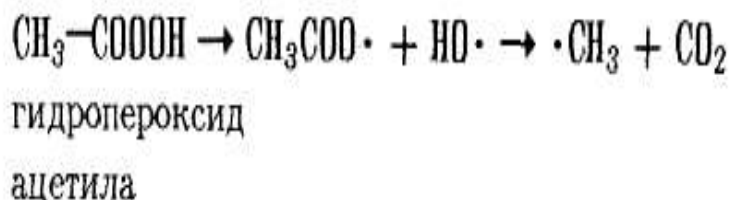


радиационное разложение под действием β- и γ-излучения



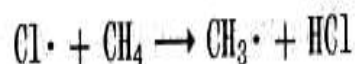
(H_2O^+ - катион-радикал, образовавшийся при вырывании электрона из молекулы воды под действием β-излучения).

Чаще всего свободные радикалы получают термическим разложением пероксидов, гидропероксидов, диазо- и азосоединений, например:



Свободные радикалы вступают в следующие реакции:

1) замещения

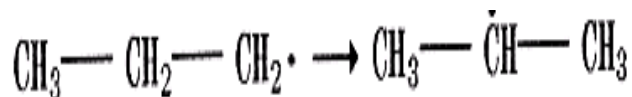


2) присоединения и распада*

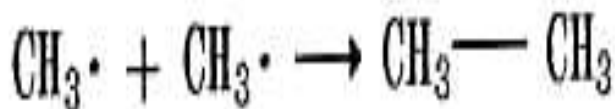
* Распад свободных радикалов идет всегда по β-связи по отношению к атому со свободным электроном:



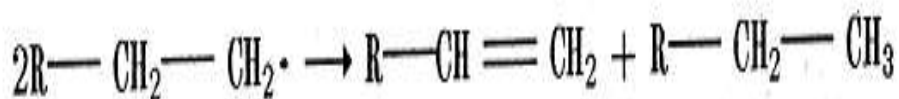
3) изомеризации



4) рекомбинации



5) диспропорционирования



Время жизни свободных радикалов алифатического ряда очень небольшое. Например, полупериод существования радикала метила $CH_3\cdot$ Равен 0,006 с (сравните: время жизни атомного водорода составляет 0,1 с). Полупериод существования радикала это время, в течение которого половина метильных радикалов превращается в этан.

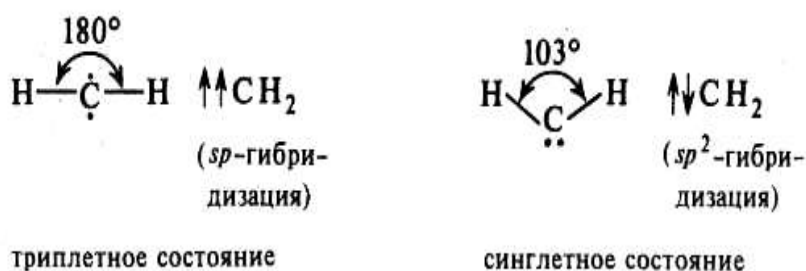
Однако именно свободные алифатические радикалы с малым временем жизни имеют наибольшее значение. С участием таких радикалов протекают реакции галогенирования, нитрования, сульфо-хлорирования предельных углеводородов, а также процессы горения, термического разложения (пиролиза), взрыва, полимеризации, деструкции и т.д. Некоторые реакции, идущие в живом организме, также осуществляются, по-видимому, при участии свободных радикалов.

Частицу, обладающую двумя неспаренными валентными электронами, называют **бирадикалом**. Например, при возбуждении молекулы этилена происходит переориентация спинов π -электронов, в результате чего их векторы становятся параллельными друг другу:



Состояние, при котором векторы двух электронов параллельны и не являются спаренными, называют *триплетным*, а состояние с двумя спаренными электронами называют *синглетным*.

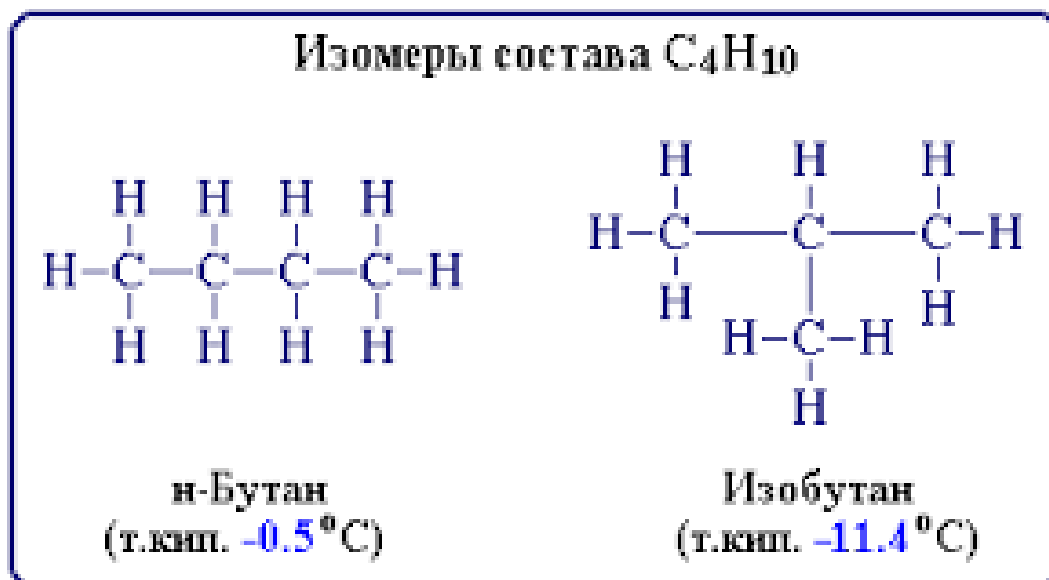
Представляют интерес двухвалентный радикал *метилен* $-CH_2$ (*карбен*) и его производные (*карбены*). В триплетном и синглетном состояниях метилен имеет следующее строение:



В триплетном состоянии карбены проявляют некоторые свойства бирадикалов, а в синглетном они подобны, с одной стороны, ионам карбония, а с другой – являются аналогами карбанионов. Основное состояние для метиленового радикала – бирадикальное триплетное.

1.9. Типы изомерии

Теория строения, органических веществ Бутлерова объясняет изомерию органических веществ. На ее основе Бутлеров предсказал существование двух изомеров бутана. В 1867 г. он синтезировал предсказанный изомер бутана, что явилось блестящим подтверждением правильности теории строения:

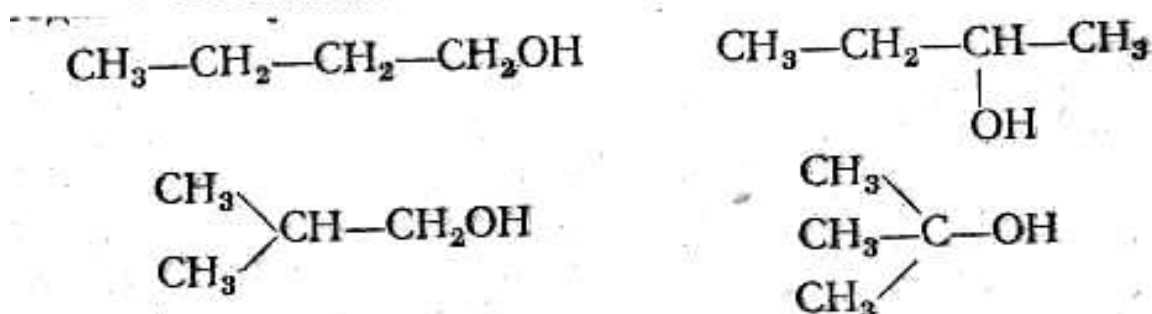


Возможны два рода изомерии: *структурная изомерия* и *стереоизомерия*. Сущность структурной изомерии заключается в способности атомов органических веществ соединяться в различной последовательности. В структурной изомерии различают

изомерию цепи, изомерию положения и таутомерию. Стереοизомерия включает оптическую и геометрическую изомерию.

Изомерия цепи обусловлена различным строением цепей или колец. Так, бутан C_4H_{10} имеет 2 изомера, гептан C_7H_{16} – 9, декан $C_{10}H_{22}$ – 159, тридекан $C_{13}H_{28}$ – 803, эйказан $C_{20}H_{42}$ – 366319, триаконтан $C_{30}H_{62}$ – 4111846763 изомера и т. д.

Изомерия положения зависит от места замещающего атома или группы атомов в углеродной цепи. Например, существуют два бутиловых спирта с нормальной цепью и два бутиловых спирта – производных изобутана:



Таутомерией (динамической изомерией) называют явление самопроизвольного взаимного перехода одного изомера в другой. Между изомерами большей частью устанавливается равновесие:

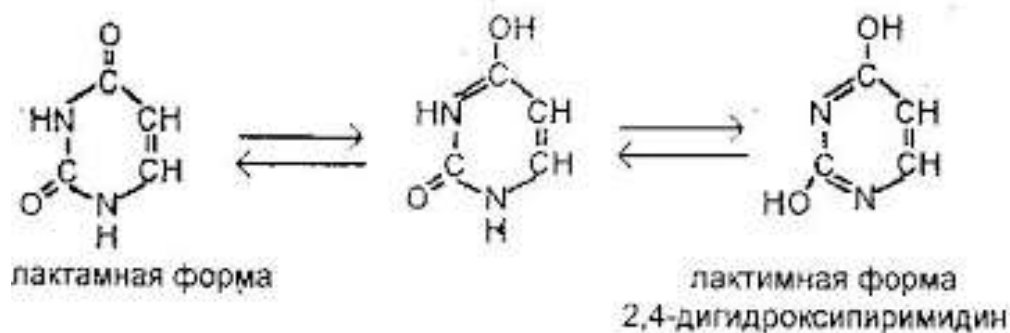
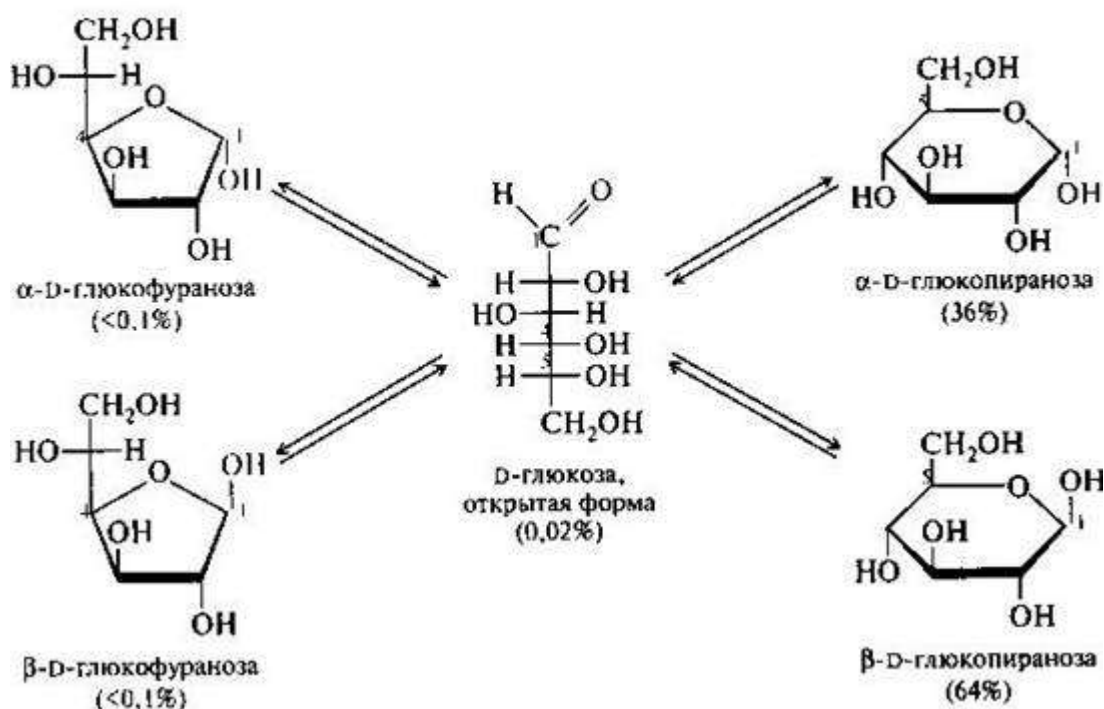


Схема таутомерных превращений D-глюкозы



Оптическая изомерия обусловлена асимметрией веществ, наличием в органической молекуле асимметрического атома углерода, т. е. такого, который связан с четырьмя различными атомами или группами атомов.

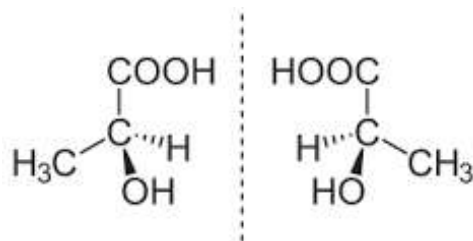
Проявляется оптическая активность в способности органических веществ, содержащих один или несколько асимметричны, атомов углерода, отклонять плоскость колебаний поляризованного света.

Поляризованный свет получают с помощью призмы Никеля которая обладает способностью сохранять колебания света тальк в одной плоскости и гасить их в других плоскостях. Прошедши через призму Николя свет становится поляризованным.

Исследуют оптическую активность с помощью прибора - поляриметра, в котором имеются две призмы Николя: одна служит поляризатором, а вторая – анализатором.

При пропускании поляризованного луча через оптически активное вещество (или его раствор) происходит отклонение плоскости его колебаний. Для того чтобы увидеть свет, необходимо повернуть анализатор на определенный угол. Если поворот анализатора происходит по часовой стрелке, то тогда это будет правое

вращение (D-изомер), а против часовой стрелки – левое вращение (L-изомер). При наличии одного асимметрического углеродного атома в органической молекуле могут существовать два изомера – правый и левый, которые являются антиподами, или энантиоморфными формами, и отличаются друг от друга, как предмет от зеркального изображения



(+)Молочная кислота (-)Молочная кислота

При наличии нескольких асимметрических углеродных атомов в молекуле число оптических изомеров определяется формулой $N = 2^n$, где n – количество асимметрических углеродных атомов.

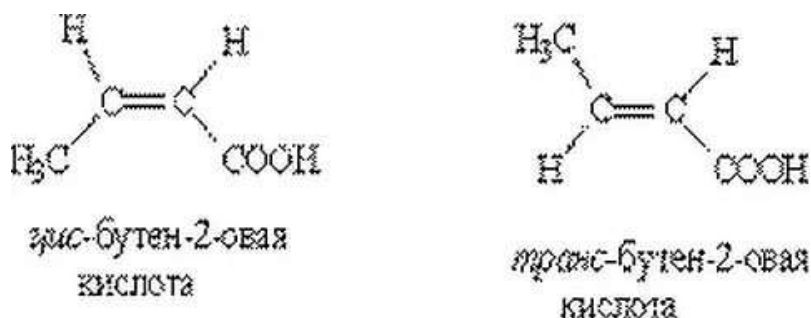
Явление оптической активности очень распространено среди органических соединений. Оно имеет большое биологическое значение. Многие природные вещества (углеводы, белки, алкалоиды) являются оптически активными веществами. В природе встречаются определенные оптически активные изомеры: правые или левые. Синтез дает равную смесь обоих изомеров, которая называется рацемической.

Структурные формулы предельных углеводородов не являются жесткими. Простая σ -связь допускает свободное вращение атомных групп – **конформации**: заслоненная, заторможенная и сдвинутая формы.

Заторможенная форма для этана оказывается энергетически выгодной, чем заслоненная, на 3 ккал/моль, так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются.

Геометрическая, или *цис-транс*-изомерия (*сия-анти*), обусловлена наличием в органической молекуле между углеродными атомами двойной связи, которая исключает возможность свободного вращения атомов углерода.

Заместители атомов водорода по отношению к двойной связи могут располагаться по одну сторону – *цис*-изомеры и по разные стороны – *транс*-изомеры:



1.10. Качественные реакции органических соединений

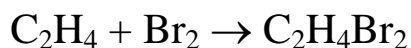
В органической химии качественные реакции (см. табл. 19) определяют преимущественно вещества, а если быть точнее, то представителей класса веществ (алканы, алкены и т.д.).

1. **Качественная реакция на алканы.** Определить, что какое-то вещество в смеси или в чистом виде алкан, несложно. Для этого газ либо поджигают – горение алканов сопровождается синим пламенем, либо пропускают через раствор перманганата калия. Алканы не окисляются перманганатом калия на холоду, вследствие этого раствор не будет изменять окраску.

2. **Качественная реакция на алкены.** Чтобы убедиться в наличии алкена, нужно пропустить его в раствор перманганата калия (реакция Вагнера). В ходе реакции раствор обесцветится, выпадает бурый диоксид марганца MnO_2 (реакция на примере этилена):

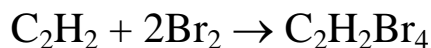


Так же, алкены обесцвечивают бромную воду:

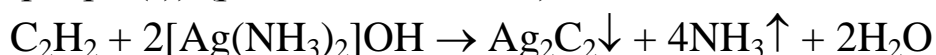


Бромная вода обесцвечивается, образуется дибромпроизводное.

3. Качественная реакция на алкины. Алкины можно выявить и по реакции Вагнера или с помощью бромной воды:



Алкины с тройной связью у крайнего атома углерода реагируют с аммиачным раствором оксида серебра (гидроксид диаминсеребра (I)) (реактив Толленса):

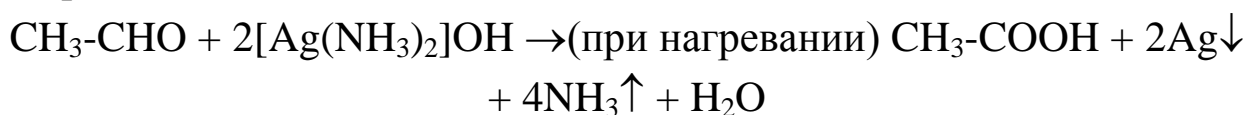


Получившийся ацетиленид серебра (I) выпадает в осадок.

Алкины, у которых тройная связь в середине ($\text{R-C}\equiv\text{C-R}$) в эту реакцию не вступают.

Такая способность алкинов – замещать протон на атом металла, подобно кислотам – обусловлено тем, что атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации и электроотрицательность атома углерода в таком состоянии такая же, как у азота. Вследствие этого, атом углерода сильнее обогащается электронной плотностью и протон становится подвижным.

4. Качественная реакция на альдегиды. Одна из самых интересных качественных реакций в органической химии – на альдегиды, предназначена исключительно для выявления соединений, содержащих альдегидную группу. К альдегиду приливают аммиачный раствор оксида серебра, реакция идет при нагревании:

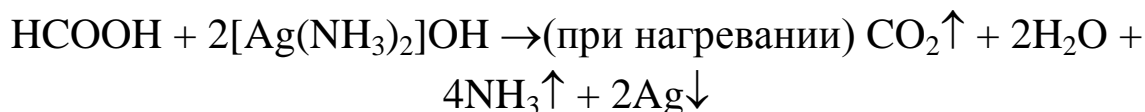


Если опыт проведен грамотно, то выделяющееся серебро покрывает колбу ровным слоем, создавая эффект зеркала. Именно поэтому реакция называется реакцией серебряного зеркала.

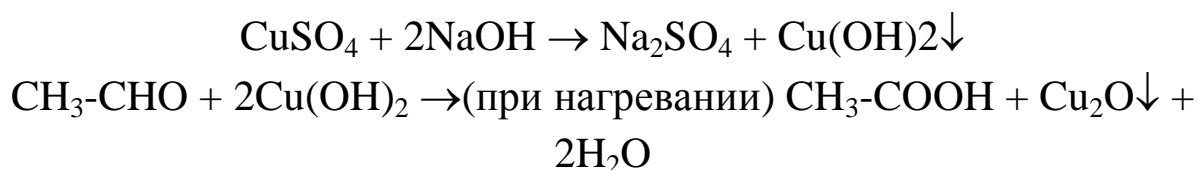
Примечание: реакцией серебряного зеркала также можно выявить метановую (муравьиную) кислоту HCOOH . При чем тут кислота, если мы говорим про альдегиды? Все просто: муравьиная

кислота – единственная из карбоновых кислот, содержащая одновременно альдегидную и карбоксильную группы:

В ходе реакции метановая кислота окисляется до угольной, которая разлагается на углекислый газ и воду:

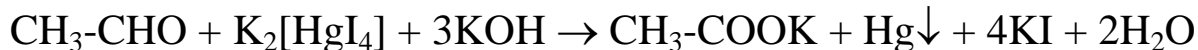


Помимо реакции серебряного зеркала существует также реакция с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Для этого к свежеприготовленному гидроксиду меди (II) добавляют альдегид и нагревают смесь:



Выпадает оксид меди (I) Cu_2O – осадок красного цвета.

Еще один метод определения альдегидов – реакция с щелочным раствором тетраиодомеркурата (II) калия, известный нам из предыдущей статьи как реактив Несслера:



При добавлении альдегида к раствору фуксинсернистой кислоты раствор окрашивается в светло-фиолетовый цвет.

5. Качественные реакции на спирты. Спирты по количеству гидроксильных групп бывают одно-, двух-, многоатомными. Для одно- и многоатомных реакции различны.

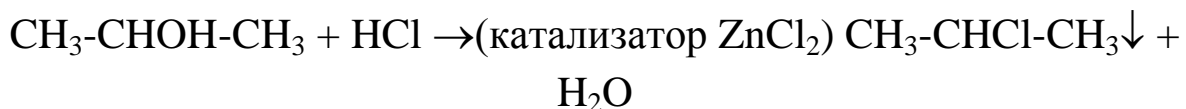
Качественные реакции на одноатомные спирты:

Простейшая качественная реакция на спирты – окисление спирта оксидом меди. Для этого пары спирта пропускают над раскаленным оксидом меди. Затем полученный альдегид улавливают фуксинсернистой кислотой, раствор становится фиолетовым:



Спирты идентифицируются пробой Лукаса – конц. Раствор соляной кислоты и хлорида цинка. При пропускании вторичного или третичного спирта в такой раствор образуется маслянистый

осадок соответствующего алкилхлорида:



Первичные спирты в реакцию не вступают.

Еще одним известным методом является иодоформная проба:



Качественные реакции на многоатомные спирты.

Наиболее известная качественная реакция на многоатомные спирты – взаимодействие их с гидроксидом меди (II). Гидроксид растворяется, образуется хелатный комплекс темно-синего цвета. Обратите внимание на то, что в отличие от альдегидов многоатомные спирты реагируют с гидроксидом меди (II) без нагревания. К примеру, при приливании глицерина образуется глицерат меди (II):

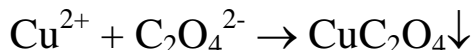
6. Качественные реакции на карбоновые кислоты. На карбоновые кислоты обычно подчеркивают образование цветных осадков с тяжелыми металлами. Но наиболее осуществимая качественная реакция на метановую кислоту HCOOH. При добавлении концентрированной серной кислоты H₂SO₄ к раствору муравьиной кислоты образуется угарный газ и вода:



Угарный газ можно поджечь. Горит синем пламенем:



Из многоосновных кислот рассмотрим качественную реакцию на щавелевую H₂C₂O₄ (HOOC-COOH). При добавлении к раствору щавелевой кислоты раствор соли меди (II) выпадет осадок оксалата меди (II):

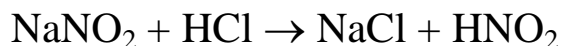


Щавелевая кислота также, как и муравьиная, разлагается концентрированной серной кислотой:

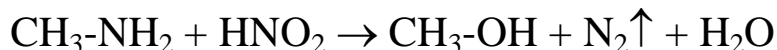


7. Качественные реакции на амины. На амины качественных реакций нет (за исключением анилина). Можно доказать наличие

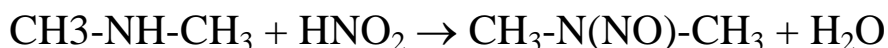
амина окрашиванием лакмуса в синий цвет. Если же амины нельзя выявить, то можно различить первичный амин от вторичного путем взаимодействия с азотистой кислотой HNO_2 . Для начала нужно ее приготовить, а затем добавить амин:



Первичные дают азот N_2 :

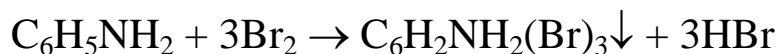


Вторичные – алкилнитрозоамины – вещества с резким запахом (на примере диметилнитрозоамина):



Третичные амины в мягких условиях с HNO_2 не реагируют.

Анилин образует осадок при добавлении бромной воды:



Анилин также можно обнаружить по сиреневой окраске при добавлении хлорной извести.

8. **Качественные реакции на фенол.** Фенол лучше всего обнаруживает хлорид железа (III) – образуется фиолетовое окрашивание раствора. Это лучший метод обнаружения фенола, т.к. реакция очень чувствительна.

Также фенол наряду с анилином дает осадок желтоватого цвета при пропускании в водный раствор брома – 2, 4, 6 – трибромфенол:



Фенолы дают фенол-альдегидные смолы при реакции с альдегидом в кислой среде. При этом образуются мягкие пористые массы фенол-альдегидных смол (реакция поликонденсации).

9. **Качественная реакция на алкилхлориды.** Вещества, содержащие хлор, могут окрашивать пламя в зеленый цвет. Для этого нужно обмакнуть медную проволоку в алкилхлориде и поднести к пламени (проба Бельштейна).

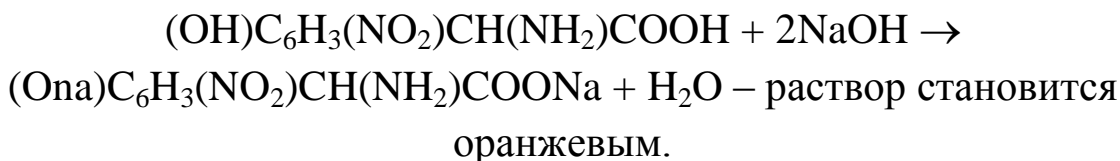
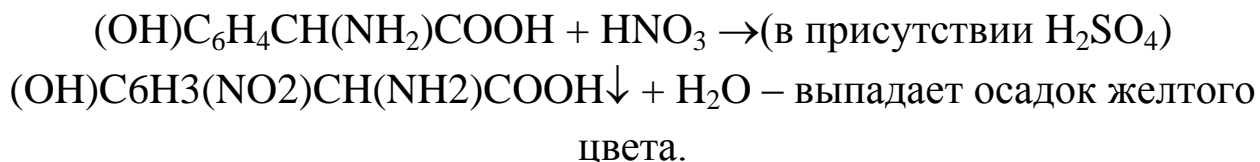
10. **Качественная реакция на углеводы.** Большинство углеводов имеют альдегидные и гидроксильные группы, поэтому для них характерны все реакции альдегидов и многоатомных спиртов.

Существует способ, который помогает различить глюкозу от фруктозы – проба Селиванова. Для того, чтобы различить эти углеводы, к ним приливают смесь резорцина и соляной кислоты. Реагирует со смесью фруктоза, при этом раствор окрашивается в малиновый цвет.

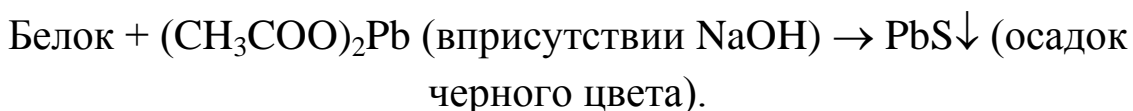
Крахмал в присутствии иода окрашивается в темно-синий цвет. При нагревании окраска исчезает, при охлаждении появляется вновь.

11. **Качественная реакция на белки.** Белки выявляются в основном на реакциях, основанных на окрасках.

Ксантопротеиновая реакция. Данная реакция обнаруживает ароматические аминокислоты, входящие в белки (на примере тирозина):



Обнаружение серосодержащих аминокислот:



Биуретовая реакция для обнаружения пептидной связи (CO-NH): Белок + CuSO_4 + NaOH → красно-фиолетовое окрашивание.

Таблица 4

Качественные реакции органических соединений

Вещество, функциональная группа	Реактив	Схема (уравнение) реакции. Характерные признаки
Алкены	Водный раствор KMnO_4 (розовый)	$3 >\text{C}=\text{C}< + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 >\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})< + 2\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{KOH}$ Обесцвечивание раствора
	Раствор I_2 (бурый)	$>\text{C}=\text{C}< + \text{I}_2 \rightarrow >\text{C}(\text{I})-\text{C}(\text{I})<$ Обесцвечивание раствора
	Раствор Br_2 (желто-коричневый)	$>\text{C}=\text{C}< + \text{Br}_2 \rightarrow >\text{C}(\text{Br})-\text{C}(\text{Br})<$ Обесцвечивание раствора
Алкины	Раствор Br_2 (желто-коричневый)	$-\text{C}\equiv\text{C}- + 2\text{Br}_2 \rightarrow -\text{CBr}_2-\text{CBr}_2-$ Обесцвечивание раствора
	Аммиачный раствор аммиачных комплексов серебра (I) ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)	$-\text{C}\equiv\text{CH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow -\text{C}\equiv\text{CAg} \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Образование осадка желтого цвета (взрывоопасен)
	Аммиачный раствор аммиачных комплексов меди (I) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)	$-\text{C}\equiv\text{CH} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow -\text{C}\equiv\text{CCu} \downarrow + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Красный осадок
Бензол	Нитрующая смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{t, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Образование тяжелой жидкости светло-желтого цвета с запахом горького миндаля

Карбо- нильная группа — CHO (аль- дегиды, глюкоза)	Аммиачный раствор Ag_2O ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)	$\text{R-CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t} \text{R-COONH}_4 + 2\text{Ag} \downarrow + 3\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>Образование блестящего налета Ag («серебряное зеркало») на стенках сосудов</i></p>
	Свежеосажден- ный $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{R-CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{R-COOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>Образование красного осадка Cu_2O</i></p>
Карбоно- вые кислоты	Лакмус	<i>Окрашивание раствора в розовый цвет</i>
	Раствор Na_2CO_3	$2\text{R-COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{R-COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ <p><i>Выделение CO_2</i></p>
	Спирт + H_2SO_4 (конц.)	$\text{R-COOH} + \text{HO-R}_1 \xrightleftharpoons{t} \text{RC(O)OR}_1 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>Специфический запах образующегося сложного эфира</i></p>
Мура- винная кислота	Лакмус	<i>Окрашивание раствора в розовый цвет</i>
	Свежеосажден- ный $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{HCOOH} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ <p><i>Образование красного осадка Cu_2O</i></p>
	Аммиачный раствор Ag_2O ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$)	$\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t} 2\text{Ag} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>«Серебряное зеркало» на стенках сосуда</i></p>
Олеиновая кислота	Раствор KMnO_4 (розовый) или I_2 (бурый) или Br_2 (желтый)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{KOH}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}(\text{I})-\text{CH}(\text{I})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}(\text{Br})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Ацетаты (соли уксусной кислоты)	Раствор FeCl_3	$3\text{CH}_3\text{COONa} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ $\rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe} + 3\text{NaCl}$ Окрашивание раствора в красно-бурый цвет
Стеарат натрия (мыло)	Фенолфталеин	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH}$ Окрашивание раствора в малиновый цвет (вследствие гидролиза)
	Насыщенный раствор соли кальция	$2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} \downarrow$ Образование белых хлопьев стеариновой кислоты
	Концентрирован- ная неорганиче- ская кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} \downarrow$ Образование белого осадка
Глюкоза	$\text{Cu}(\text{OH})_2, t^0$	Ярко-синий раствор, при нагревании желтый осадок, переходящий в красный Cu_2O
Крахмал	Раствор I_2	Синее окрашивание
Белок	Пламя	Реакция горения Запах «паленого» (жженных перьев)
	HNO_3 (конц.), t^0	Ксантопротеиновая реакция Желтое окрашивание (вследствие нитрования бензольных колец в молекуле белка)
	Свежеосажден- ный $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Биуретовая реакция (комплексобразование) Сине-фиолетовое окрашивание раствора

1.11. Основные источники получения органических соединений

Основными источниками для получения органических соединений являются нефть и природные газы, каменный и бурый угли, торф, сланцы, озокерит, продукты лесного хозяйства и сельскохозяйственные отходы.

Нефть – один из основных видов химического сырья. Она представляет собой сложную смесь различных органических веществ, главным образом углеводородов различного строения (с небольшой примесью кислородных, сернистых и других соединений).

Продуктами нефтеперерабатывающей промышленности являются высокооктановые бензины и другие высококачественные виды топлива для двигателей, смазочные масла и т.д.

Нефть – маслянистая жидкость от желтого или светло-бурого черного цвета с характерным неприятным запахом. Нефть легче воды, ее плотность колеблется от 0,73 до 0,86. Нефть представляет собой смесь газообразных жидких и твердых углеводородов.

Кроме углеводородов, в нефти содержится небольшое количество нафтеновых кислот, сернистых и азотистых соединений.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав. Больше всего предельных углеводородов содержится в американской нефти, добываемой в штате Пенсильвания. Бакинская нефть богата нафтеновыми углеводородами (до 90 %). В грозненской нефти преобладают предельные углеводороды. Нефть некоторых месторождений, например острова Борнео, содержит много ароматических углеводородов.

Нефть является одним из основных источников жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания и ценным сырьем для химической промышленности. Из веществ, добываемых из нефти, получают синтетические каучуки, пластические массы, химические волокна и многое другое.

Сырую нефть очищают. Ее освобождают от газа, воды, сернистых соединений, нафтеновых кислот и солей. Затем нефть подвергают фракционированной перегонке. При этом получают фракции: первую (при температуре до 120-150 °С) – сырой бензин, вторую (при температуре 150-300 °С) – сырой керосин, остаток – мазут, который содержит углеводороды, кипящие при температуре выше 300 °С. Сырые бензин и керосин подвергают вторичной фракционной перегонке, в результате которой получают марки горючего специального назначения: различные виды авиационного и автомобильного бензина, осветительный, тракторный легкий и тракторный тяжелый керосин. Керосин является топливом для ракетных двигателей.

Мазут применяют как топливо для паровых котлов, он является сырьем для получения смазочных масел, вазелина и парафина. Его подвергают перегонке перегретым водяным паром (во избежание разложения углеводородов). Из мазута также получают различные виды минеральных масел, которые отличаются друг от друга вязкостью. Это различные машинные масла, автол, авиационные масла и др.

Остаток после перегонки нефти – твердая масса, которая называется нефтяным песком или нефтяным асфальтом.

При прямой разгонке нефти получают 5-14 % бензина. Для увеличения выхода бензина за счет других фракций нефть подвергают крекингу. Крекинг нефти повышает выход бензина из сырой нефти до 65-70 %. Большое значение имеют газы, которые образуются при крекинге нефти. Они содержат непредельные углеводороды, которые являются сырьем для химической промышленности.

Природные и попутные газы. Во многих местах земного шара из трещин в земной коре выделяется горючий газ, называемый ***природным***. Много газовых месторождений и в Советском Союзе. По добыче природного газа СССР стоит на втором месте в мире. В СССР месторождения газа имеются в Баку, Грозном, Дагестане, Саратове, Тюмени, на Украине и во многих других местах. На

Украине широко известны Угерское, Дашавское и Шебелинское месторождения.

Природные газы – дешевое и ценное сырье для получения различных органических веществ. Природные газы, получаемые одновременно с нефтью (попутные газы), имеют различный состав. В основном (до 95 %) это метан, а также небольшое количество других углеводородов (этан, пропан, бутан).

Состав природного газа разных месторождений различен; в него входят преимущественно метан и в небольшом количестве другие газообразные углеводороды (этан, пропан, бутаны, пентаны). Состав природного газа Дашавского месторождения: CH_4 – 97,8 %; $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ – 0,5 %; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ – 0,2 %; бутаны – 0,1 %; пентаны и более высокие углеводороды – 0,05 %; CO_2 – 0,05 %; N_2 – 1,3 %.

Каждое месторождение нефти характеризуется наличием газообразных углеводородов, которые могут быть в растворенном или в свободном состоянии. Эти газы называются **попутными**. Состав попутных газов различен. Больше всего в них содержится метана. Например, состав попутных газов нефтяных месторождений Татарской АССР: CH_4 – 39 %; $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ – 20 %; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ – 18 %, бутаны – 0,2 %; пентаны и более высокомолекулярные углеводороды – 4,7 %; CO_2 – 0,1 %; N_2 – 11,5%.

Природные и попутные газы используются как в качестве топлива, так и в качестве сырья для химической промышленности. В качестве сырья используются отдельные углеводороды, например метан, пропан, бутан и другие, которые выделяют из смеси путем низкотемпературного фракционирования или путем сочетания абсорбции газов растворителем с последующим фракционированием.

Каменные и бурые угли – источник очень многих органических продуктов. Каменный уголь представляет собой смесь сложных органических веществ, которые образовались при разложении древесных и растительных остатков без доступа воздуха в течение миллионов лет. Уголь является одним из важнейших и

перспективных видов химического сырья, так как его мировые запасы намного превышают запасы нефти и газа.

Каменный уголь используется непосредственно как топливо, а также для переработки на кокс, который необходим в больших количествах металлургической промышленности. Кокс нужен для выплавки железа из руд.

Получение кокса осуществляется на коксохимических заводах. Каменный уголь подвергается сухой перегонке (коксованию) путем нагревания в специальных коксовых печах без доступа воздуха до температуры 1000 °С. При этом получается кокс – твердое пористое вещество, состоящее из углерода и золы.

Кроме кокса при сухой перегонке каменного угля образуются также летучие продукты, при охлаждении которых до 25-70 °С образуется каменноугольная смола, аммиачная вода и газообразные продукты. Каменноугольная смола раньше была неприятным отбросом коксохимического и газового производств, а теперь она служит источником получения целого ряда органических соединений. Каменноугольная смола подвергается дробной (фракционной) перегонке, в результате чего получают несколько фракций:

1) легкое масло (температура кипения до 170 °С). В нем содержатся ароматические углеводороды (бензол, толуол, кислоты и другие вещества);

2) среднее масло (температура кипения 170-230 °С), Это фенолы, нафталин;

3) тяжелое масло (температура кипения 230-270 °С). Это нафталин и его гомологи;

4) антраценовое масло (температура кипения 270-350 °С) – антрацен, фенатрен и др.;

5) остаток – пек.

Аммиачная вода представляет собой водный раствор аммиака, карбоната и хлорида аммония.

В состав газообразных продуктов (коксового газа) входят бензол, толуол, ксилолы, фенол, аммиак, сероводород, цианистые соединения и другие вещества. Из коксового газа после очистки от

аммиака, сероводорода и цианистых соединений извлекают сырой бензол, из которого выделяют отдельные углеводороды и ряд других ценных веществ.

Битуминозные, или горючие, сланцы при переработке (химическая промышленность) дают сланцевое масло, из которого получают бензин и другие виды топлива, масла, битум и т.д.

Из **торфа** можно получать воски, предельные углеводороды, уксусную и щавелевую кислоты, фенолы и другие продукты.

Древесина – ценный вид химического сырья. Основная часть древесины – целлюлоза (клетчатка), из которой получают различные виды бумаги, искусственное волокно, пластмассу, спирты, эфиры и эфирные масла. Древесина – неисчерпаемая кладовая органических веществ при разумной эксплуатации богатейших лесных запасов нашей Родины.

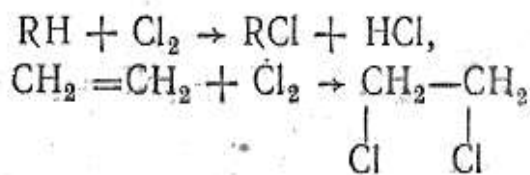
Сельскохозяйственные отходы также служат источником многих органических продуктов. Из сельскохозяйственного сырья получают крахмал, глюкозу, фурфурол, витамины и другие ценные вещества.

Одна из основных задач органического синтеза заключается в резком сокращении использования пищевых продуктов для технических нужд.

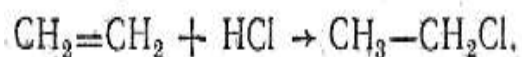
Галогеипроизводные углеводов. К галогеипроизводным углеводов принадлежат соединения, в которых атомы углеводорода связаны с одним или несколькими атомами галогена (фтора, хлора, брома или йода). Они могут быть одно-, дву-, трех- и полигалогеипроизводными.

Рассмотрим два способа получения галогеипроизводных:

3. . действие галогенов на углеводороды:



1. присоединение галогеноводородных кислот к непредельным углеводородам:



Исходными соединениями для получения галогенпроизводных могут быть спирты, у которых гидроксильную группу замещают на галоген с помощью галогеноводородных кислот или галогенида фосфора.

Галогенпроизводные углеводородов имеют большое практическое значение. Они являются промежуточными продуктами при синтезе разнообразнейших органических веществ, многие из них применяются в качестве растворителей жиров, масел, пластмасс и др.

Хлористый метил CH_3Cl . Бесцветный газ, горит бесцветным пламенем. Получается, хлорированием метана при 400-450 °С в присутствии катализаторов – хлоридов металлов, осажденных на пемзе. Применяется в качестве метилирующего вещества.

Хлористый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Бесцветный газ. Легко сгущается в бесцветную жидкость с температурой кипения 13 °С. Применяется в органическом синтезе, например, в качестве этилирующего средства при производстве этилцеллюлозы, из которой изготовляют лаки и различные изделия.

Хлористый этил нашел применение в качестве местного анестезирующего средства при хирургических операциях благодаря его способности быстро испаряться.

Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Бесцветная жидкость с температурой кипения 84 °С. Прекрасно растворяет жиры, смолы, воск, масла, каучук и др. Ядовит. Применяется как растворитель, в качестве исходного продукта для получения хлористого винила и др.

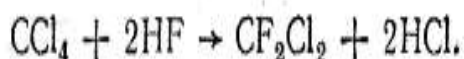
Хлороформ CHCl_3 . Тяжелая бесцветная жидкость с температурой кипения 61 °С. Применяется в качестве растворителя, как наркотическое средство при операциях (в последнее время все чаще заменяется менее токсичными веществами).

В промышленности хлороформ получают действием хлорной извести на этиловый спирт или ацетон.

Фреон-12 (дифтордихлорметан) CCl_2F_2 . Газ без запаха и

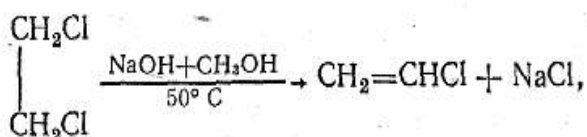
цвета. Под давлением легко сгущается в жидкость с температурой кипения -30°C . Не горит и не ядовит. Применяется в качестве хладагента в бытовых холодильниках.

В промышленности фреон получают в результате реакции между четыреххлористым углеродом и фтороводородом в присутствии пятихлористой сурьмы при температуре около 100°C и давлении 30 атм:

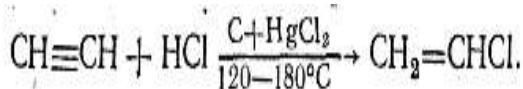


Хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Газ, сгущающийся в жидкость при -13°C . В промышленности хлористый винил получают:

3. . при нагревании дихлорэтана с раствором щелочи в метилом спирте до температуры 50°C :

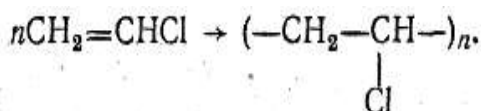


2) при нагревании хлороводорода и ацетилен до температуры $120-180^{\circ}\text{C}$ в присутствии активированного угля, насыщенного раствором сулемы (HgCl_2):



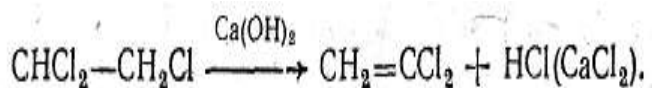
Этот винил легко полимеризуется, образуя

Хлористый винил легко полимеризуется, образуя поливинилхлорид:



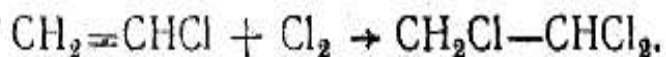
Из поливинилхлорида в настоящее время изготовляют различные изделия: линолеум, электроизоляционные материалы, плащи, накидки, грампластинки и др.

Хлористый винилиден (винилиденхлорид) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$. Жидкость с температурой кипения $31,7^{\circ}\text{C}$. В промышленности хлористый винилиден получают нагреванием 1,1,2-трихлорэтана с известковым молоком при температуре $80-90^{\circ}\text{C}$:



1,1,2-Трихлорэтан получают присоединением хлора к хлористому винилу или хлорированием дихлорэтана:

хлорированием дихлорэтана:



Хлористый винилиден хорошо полимеризуется и сополимеризуется с другими мономерами, в частности с хлористым винилом. Сополимеры его нашли различное применение. Например, сополимеры хлористого винилидена с хлористым винилом применяют для изготовления лаков, эластичных и жестких листов, половых плиток, грампластинок и др.

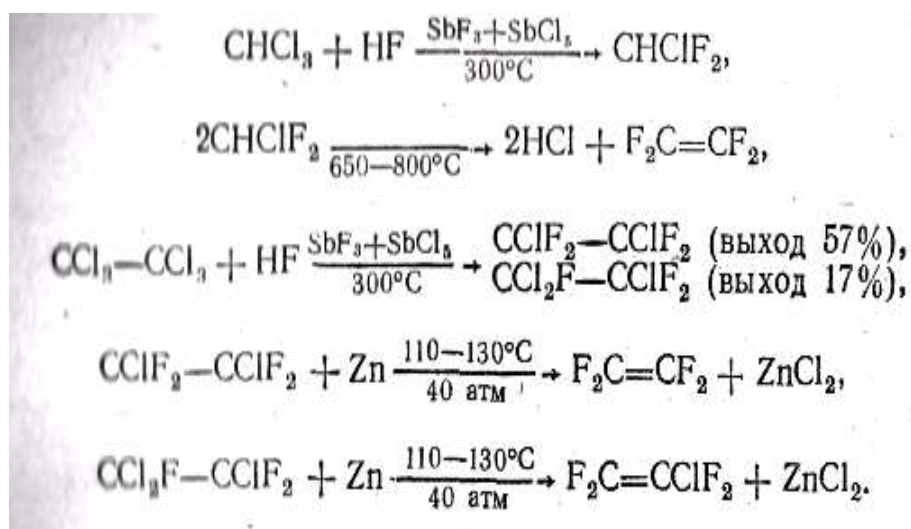
Фтористый винил $\text{CH}_2=\text{CHF}$. Газ с температурой кипения - 72 °С. В промышленности получают присоединением фтороводорода к ацетилену в присутствии сулемы (HgCl_2) как катализатора:



**Фтористый
винил**

Фтористый винил хорошо полимеризуется. Поливинилфторид применяется для получения эластичных прозрачных пленок, обладающих химической и атмосферостойкостью, а также сополимеров.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Газ с температурой кипения - 76 °С. В промышленности получают из хлороформа или гексахлорэтана. В начале на хлороформ или гексахлорэтан действуют в автоклаве при температуре 300-325 °С фтороводородом. При этом получается смесь хлорфторзамещенных метана или этана, которые разделяют и затем при действии цинковой пыли в присутствии растворителя (метиловый и этиловый спирты, ацетон, диоксан) превращают в тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен:

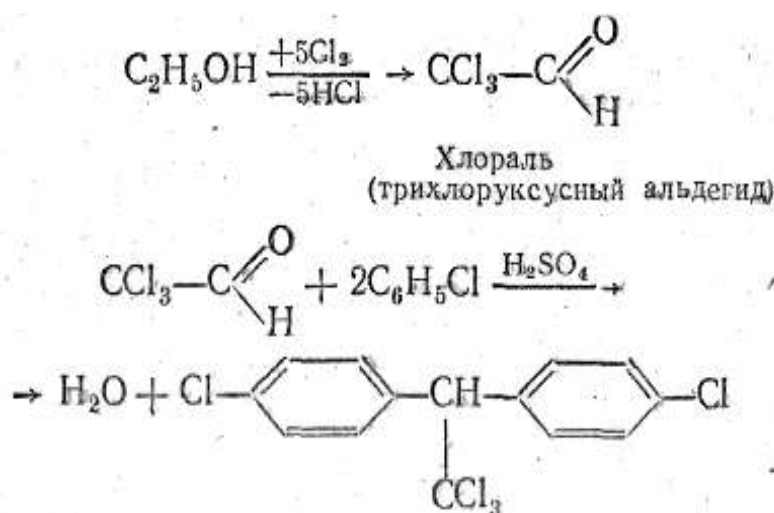


Трифторхлорэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CClF}$. Газ с температурой кипения -27°C . Трифторхлорэтилен и тетрафторэтилен хорошо полимеризуются.

Первый используют для получения фторопласта-3, или фторотена, а второй применяют для получения фторопласта-4, или тефлона. Оба полимера обладают химической стойкостью и повышенными диэлектрическими показателями. Фторопласт-3 применяют для получения покрытий, по металлам, стеклу, фарфору, керамике и углю. Покрытия защищают различные изделия и отдельные детали от коррозии, а хранимые агрессивные вещества от загрязнения.

Фторопласт-4 применяется в авиации и в промышленности для изготовления уплотнительных деталей (прокладок, сальниковых набивок и др.), электро-, радиотехнических и химически стойких изделий.

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ). Бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 109°C . Нерастворим, в воде, растворяется в ацетоне, бензоле, хлорбензоле, керосине и др. ДДТ широко применялся для борьбы с насекомыми, вредителями сельскохозяйственных культур. ДДТ ядовит, поэтому при его применении необходимо соблюдать меры предосторожности. Теперь ДДТ заменяют другими инсектицидами. ДДТ получают из этилового спирта, хлора и хлорбензола по схеме:



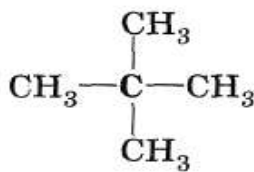
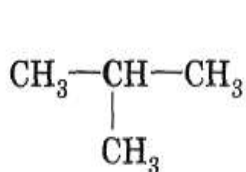
Вопросы для самоконтроля

1. Что называется органической химией?
2. Значение органической химии.
3. Какую валентность имеет углерод в органических соединениях?
4. Какова роль теории строения А. М. Бутлерова в современной органической и общей химии?
5. Пути развития теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.
6. В чем причина различий в свойствах изомеров?
7. Что такое гомологи?
8. В чем причина многообразия органических веществ?
9. Основные положения теории М. Н. Бутлерова.
10. Что такое гибридизация?
11. Особенности строения метана.
12. Особенности строения этилена.
13. Особенности строения ацетилена.
14. Типы органических соединений.
15. Типы органических реакций.
16. Классификация органических соединений.
17. Механизмы органических реакций.
18. Типы изомерии.
19. Основные источники получения органических соединений.
20. Применение органических соединений.

Тесты

ВАРИАНТ 1

1. Функционвльную группу –ОН содержит
А. метан. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.
2. В реакцию присоединения водород вступает с
А. C_2H_4 В. C_2H_6 . С. CH_3OH . Д. CH_4
3. Третичный атома углерода находится в молекуле



- А. В. С. CH_4 . Д. CH_3-CH_3 .
4. Полипептидная связь образуется между
А. алканами. В. спиртами. С. кетонами. Д. аминокислотами.
 5. При гидролизе крахмала образуется
А. сахароза. В. глюкоза. С. фруктоза. Д. спирты.

ВАРИАНТ 2

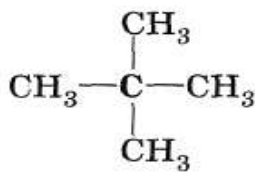
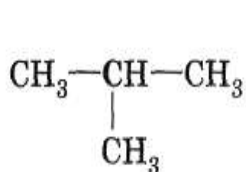
1. К ароматическим относится
А. бензол. В. метиламин. С. этаналь. Д. метанол.
2. В результате пиролиза метана образуется
А. C_2H_4 В. С и H_2 . С. С и H_2O . Д. CO_2 и H_2
3. Двойную связь содержит молекула
А. пропина. В. этилена. С. ацетилена. Д. этана.
4. Реакция гидрирования характерна для
А. этана. В. пропана. С. этилена. Д. метана.
5. Гомологом уксусной кислоты является кислота
А. олеиновая. В. муравьиная. С. бензойная. Д. хлоруксусная.

ВАРИАНТ 3

1. К алкинам относится
А. метан. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.
2. В реакцию присоединения вода вступает с

А. C_2H_4 В. C_2H_6 . С. CH_3OH . Д. CH_4

3. Четвертичный атома углерода находится в молекуле



А.

В.

С. CH_4 . Д. CH_3-CH_3 .

4. Качественная реакция на ацетилен

А. реакция горения. В. обесцвечивание бромной воды. С. пиролиз.

Д. образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.

5. Взрывчатую смесь с воздухом образует

А. хлороводород. В. хладон. С. метан. Д. хлор.

ВАРИАНТ 4

1. Функционвльную группу $-NH_2$ содержит

А. метан. В. амин. С. этен. Д. метанол.

2. В результате реакции горения метана образуется

А. C_2H_4 В. С и H_2 . С. С и H_2O . Д. CO_2 и H_2O

3. Две двойные связи содержит молекула

А. бутадиена. В. этилена. С. ацетилена. Д. этана.

4. Качественная реакция на многоатомные спирты

А. реакция горения. В. обесцвечивание бромной воды. С. пиролиз.

Д. образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.

5. Амфотерными свойствами обладает кислота

А. уксусная. В. аминоксусная. С. бромуксусная. Д. хлоруксусная.

ВАРИАНТ 5

1. К алкенамотносится

А. метан. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.

2. В реакцию присоединения хлороводород вступает с

А. C_2H_4 В. C_2H_6 . С. CH_3OH . Д. CH_4

3. Тройную связь содержит молекула

А. пропана. В. этилена. С. ацетилена. Д. этана.

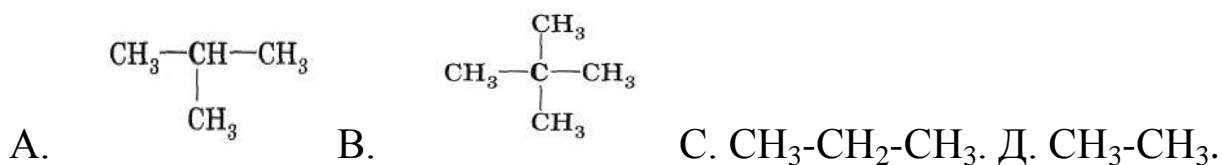
4. Качественная реакция на крахмал это
- А. реакция горения. В. обесцвечивание бромной воды.
 С. образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.
 Д. взаимодействие с иодом и образование синего цвета.
5. Свойствами альдегида и кислоты обладает кислота
- А. уксусная. В. муравьиная. С. пропионовая. Д. хлоруксусная.

ВАРИАНТ 6

1. Кетоны относятся к
- А. кислородсодержащим. В. алкинам. С. аминам. Д. предельным.
2. В результате реакции присоединения HCl к этену образуется
- А. ацетилен. В. аммиак. С. хлорэтан. Д. хлорэтин.
3. Смещение электронной плотности наблюдается в молекуле
- А. CH₄ В. C₂H₄ С. C₂H₆. Д. CH₃Cl.
4. Качественная реакция на альдегиды
- А. пиролиз. В. крекинг.
 С. реакция серебряного зеркала. Д. реакция горения.
- Образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.
 Д. взаимодействие с иодом и образование синего цвета.
5. В схеме превращения пропанол-1 → X → пропанол-2 веществом «X» является
- А. пропен. В. 2-хлорпропан. С. пропановая кислота. Д. пропин.

ВАРИАНТ 7

1. Функционвльную группу –COOH содержит
- А. метановая кислота. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.
2. В реакцию присоединения галогенводород вступает с
- А. C₂H₄ В. C₂H₆. С. CH₃OH. Д. CH₄
3. Вторичный атома углерода находится в молекуле



4. Качественная реакция на фенол

А. разлагается концентрированной серной кислотой.

В. в присутствии хлорида железа (III) – образуется фиолетовое окрашивание раствора.

С. проба Селиванова.

Д. сиреневая окраска при добавлении хлорной извести.

5. В схеме превращения этанол \rightarrow X \rightarrow бутан веществом «X» является

А. бутанол-1. В. бромэтан. С. этан. Д. этилен.

ВАРИАНТ 8

1. К спиртам относится

А. метан. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.

2. В результате реакции присоединения брома к этену образуется

А. этан. В. 1,1-дибромэтен. С. 1,2-дибромэтан. Д. 1,2-бромэтин.

3. Смещение Электронная плотность равномерно распределена в молекуле

А. CH_4 В. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. С. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Д. CH_3Cl .

4. Качественная реакция на углеводы

А. для них характерны все реакции альдегидов и многоатомных спиртов.

В. разлагается концентрированной серной кислотой

С. отсутствует.

Д. сиреневая окраска при добавлении хлорной извести.

5. В схеме превращения $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ веществом «X» является

А. CH_3COOH . В. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. С. CH_3CHO . Д. C_2H_6 .

ВАРИАНТ 9

1. К альдегидам относится

А. бензол. В. метиламин. С. этаналь. Д. метанол.

2. В результате реакции присоединения HCl к пропену образуется

А. пропилен. В. радикал. С. 2-хлорпропан. Д. хлорэтин.

3. Все одинарные связи содержит молекула

А. пропана. В. этилена. С. ацетилен. Д. пропина.

4. Качественная реакция соли уксусной кислоты (ацетаты)

А. образование красно-бурого цвета при взаимодействии с хлоридом железа (III).

В. образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.

С. крекинг.

Д. взаимодействие с иодом и образование синего цвета.

5. Взаимодействие метана с хлором является реакцией

А. соединения В. замещения. С. разложения. Д. обмена.

ВАРИАНТ 10

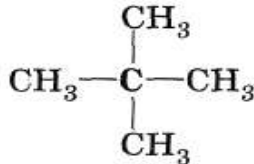
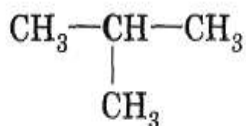
1. К предельным относится

А. метан. В. ацетилен. С. этен. Д. метанол.

2. В реакцию присоединения хлор вступает с

А. C_2H_4 В. C_2H_6 . С. CH_3OH . Д. CH_4

3. Два первичных атома углерода находятся в молекуле



С. CH_4 . Д. CH_3-CH_3 .

4. Качественная реакция на непредельные углеводороды

А. реакция горения. В. обесцвечивание бромной воды. С. пиролиз.

Д. образование раствора синего цвета при взаимодействии со свежеприготовленным гидроксидом меди.

5. Гомологом пропилового спирта является спирт

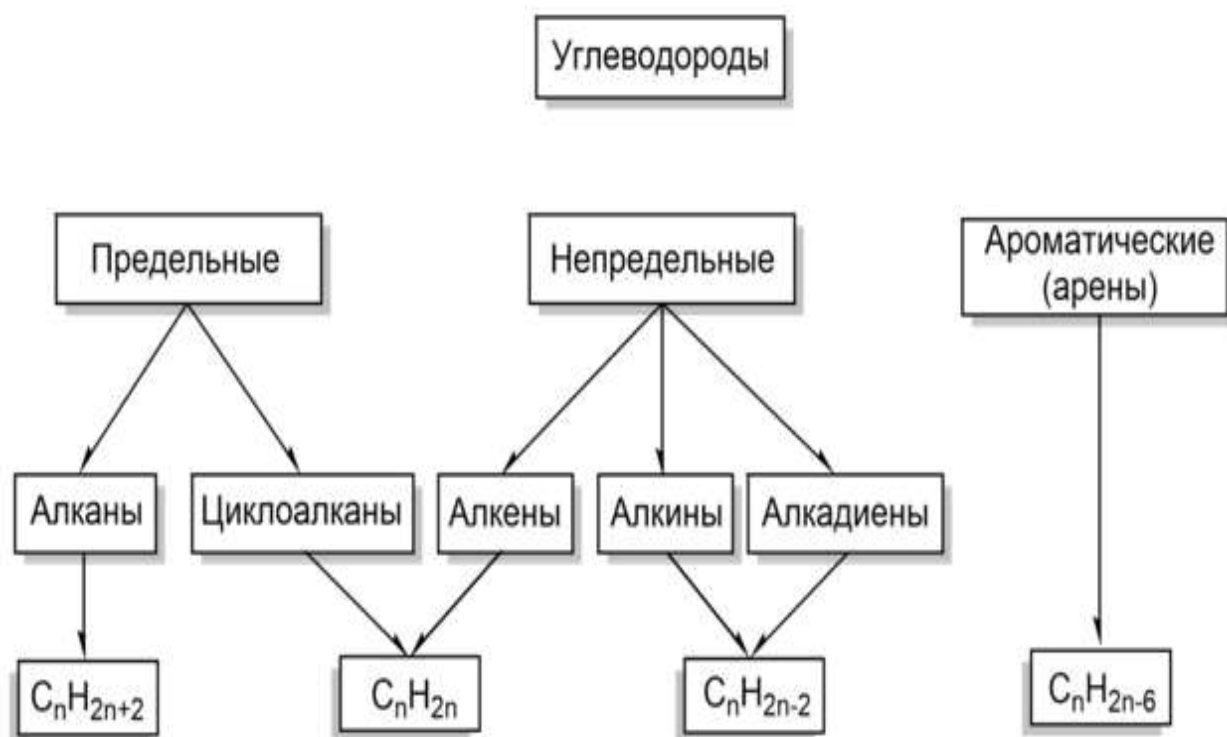
А. бутиловый. В. изобутиловый. С. фенол. Д. 2-хлорпропиловый.

ТЕМА 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Строение и свойства предельных углеводородов

Углеводороды – соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода. Углеводороды делят на предельные (насыщенные), непредельные (ненасыщенные), алициклические, ароматические.

Классификация углеводородов
(по типу химических связей)



Предельные углеводороды. Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода, называются *предельными* или *насыщенными* углеводородами или же *алканами* или *парафинами*. Все связи в предельных углеводородах являются σ -связями.

Название алканы предельным углеводородам присвоено согласно международной номенклатуре органических соединений.

Название парафины предельные углеводороды получили от латинских слов *parum* – мало, *affinitas* – сродство, так как они обладают малой склонностью к реакциям с другими веществами.

Первым представителем предельных углеводородов является метан (CH_4). Молекула метана построена так, что все четыре единицы валентности углерода полностью (предельно) насыщены водородом.

Следующим в гомологическом ряду предельных углеводородов является этан (C_2H_6), затем пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), пентан (C_5H_{12}), гексан (C_6H_{14}), гептан (C_7H_{16}), октан (C_8H_{18}), нонан (C_9H_{20}), декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) и т. д. Общая формула предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Первые четыре члена гомологического ряда метана имеют исторически сложившиеся названия. В основу названий остальных предельных углеводородов положены греческие числительные и окончание *–ан*. При обозначении изомеров предельных углеводородов пользуются как рациональной, так и женевской номенклатурой.

Названия углеводородных радикалов являются производными названий соответствующих углеводородов. Название одновалентного радикала образуется заменой окончания *–ан* на *–ил*, а двухвалентного – заменой окончания *–ан* на *–илиден* (исключением является название двухвалентного радикала, соответствующего метану, который получил название *метилен*):

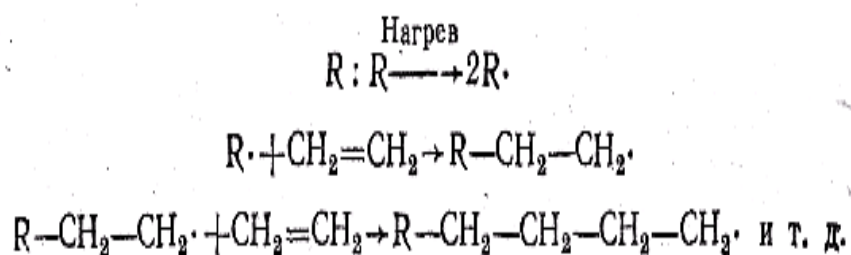
CH_4 (метан)	CH_3- (метил)	$\text{H}_2\text{C}<$ (метилен)
C_2H_6 (этан)	C_2H_5- (этил)	$\text{CH}_3-\text{CH}<$ (этилиден)
C_3H_8 (пропан)	C_3H_7- (пропил)	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}<$ (пропилиден)
C_4H_{10} (бутан)	C_4H_9- (бутил)	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}<$ (бутилиден)

Одновалентные радикалы получили общее название *алкилы* и

часто обозначаются $R\cdot$.

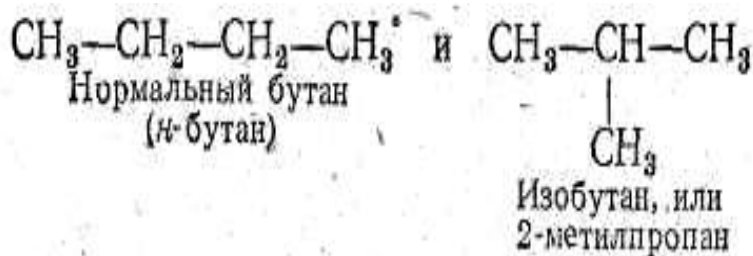
Многие органические соединения под влиянием тепла и света могут распадаться на свободные радикалы; последние существуют в течение сотых и тысячных долей секунды и очень активны. Радикалы довольно легко реагируют с молекулами органических веществ (например, с ненасыщенными соединениями), образуя новые радикалы.

В настоящее время эта способность свободных радикалов широко используется для инициирования процессов *полимеризации* непредельных соединений:

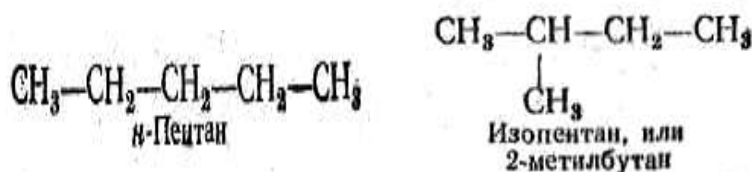


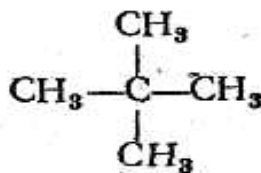
Многие реакции (например, крекинг нефтепродуктов, взрывы, окисление органических веществ и др.) протекают с участием свободных радикалов.

В гомологическом ряду предельных углеводородов наблюдается один из видов структурной изомерии, а именно — изомерия цепи. Метан, этан и пропан изомеров не имеют. Бутан существует в виде двух изомеров:



Пентанов может быть три:





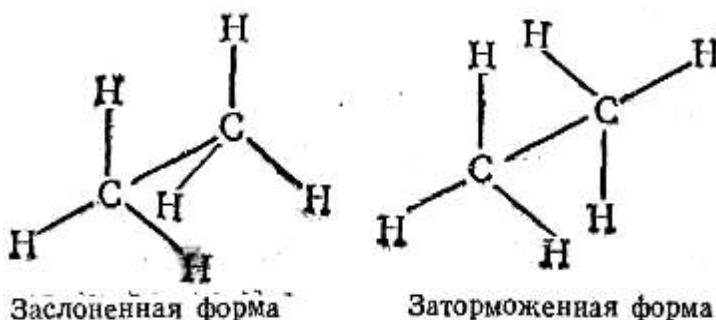
Тетраметилметан или 2,2-диметилпропан

По мере перехода к высшим членам гомологического ряда число теоретически возможных изомеров очень быстро возрастает.

Структурные формулы предельных углеводородов не являются жесткими. Простая σ -связь допускает свободное вращение атомных групп. Благодаря тепловому движению молекулы органических соединений непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы в процессе свободного вращения вокруг σ -связи, называются конформациями.

При наличии пространственных затруднений или в силу различной или одинаковой электронной природы замещающих водород атомов или групп поворот по оси, соединяющей оба атома углерода, может быть затруднен, что приводит к изомерии, которая называется поворотной.

Некоторые из поворотных изомеров могут быть энергетически более выгодными, что приводит к заторможенному вращению. Например, для этана возможны две крайние конформации:



Заторможенная форма для этана оказывается энергетически более выгодной, чем заслоненная, на 3 ккал/моль, так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются.

Физические свойства. Первые четыре представителя гомологического ряда метана – газы. Простейший из них – метан – газ без цвета, вкуса и запаха (запах «газа», почувствовав который надо звонить по телефону 04, определяется запахом меркаптанов – серусодержащих соединений, специально добавляемых к метану, используемому в бытовых и промышленных газовых приборах, для того чтобы люди, находящиеся рядом с ними, могли по запаху определить утечку).

Углеводороды состава от C_5H_{12} до пентадекана $C_{15}H_{32}$ включительно – жидкости, более тяжелые углеводороды – твердые вещества.

Температуры кипения и плавления алканов постепенно увеличиваются с возрастанием длины углеродной цепи. Все углеводороды плохо растворяются в воде, жидкие углеводороды являются распространенными органическими растворителями

Химические свойства. Предельные углеводороды обладают большой химической инертностью, поскольку все валентности в их молекулах насыщены. Горючи. Они не способны к реакциям присоединения, типичными для них являются реакции замещения. Реакции окисления предельных углеводородов (горение, окисление в спирты, альдегиды и кислоты) протекают только при высоких температурах.

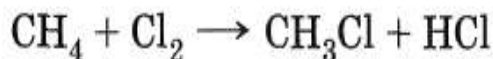
Высшие члены гомологического ряда метана могут быть превращены в углеводороды меньшей молекулярной массы. Это осуществляется с помощью *крекинга*. **Крекингом** называется процесс термического расщепления углеводородов. Он широко используется в промышленности. Протекает крекинг при температуре 450-550 °С. При температуре выше 550 °С происходит более глубокое расщепление, которое называется *пиролизом*.

Химические свойства.

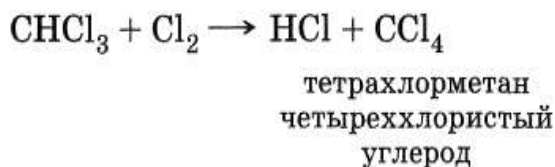
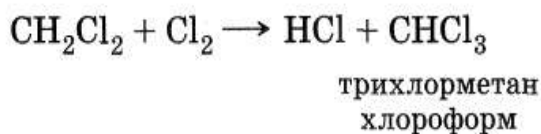
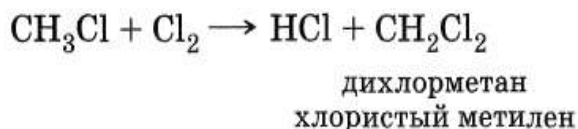
3. . **Реакции замещения.** Наиболее характерными для алканов являются реакции свободнорадикального замещения, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу.

Приведем уравнения наиболее характерных реакций.

А) Галогенирование:

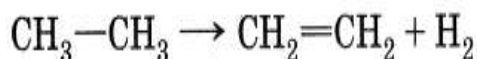


В случае избытка галогена хлорирование может пойти дальше, вплоть до полного замещения всех атомов водорода на хлор:



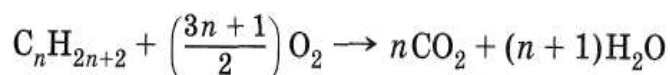
Полученные вещества широко используются как растворители и исходные вещества в органических синтезах.

1) *Дегидрирование (отщепление водорода)*. При пропуске алканов над катализатором (Pt, Ni, Al_2O_3 , Cr_2O_3) при высокой температуре (400-600 °С) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:

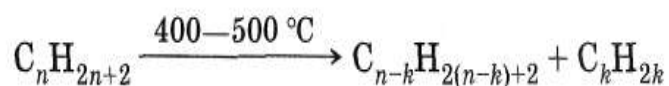


1. *Реакции, сопровождающиеся разрушением углеродной цепи*. Все предельные углеводороды горят с образованием углекислого газа и воды. Газообразные углеводороды, смешанные с воздухом в определенных соотношениях, могут взрываться. Горение предельных углеводородов – это свободнорадикальная экзотермическая реакция, которая имеет очень большое значение при использовании алканов в качестве топлива.

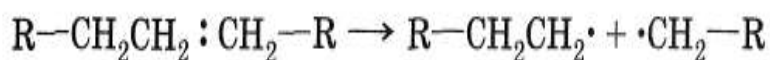
В общем виде реакцию горения алканов можно записать следующим образом:



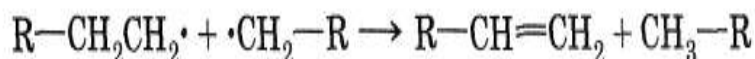
Термическое расщепление углеводородов:



Процесс протекает по свободнорадикальному механизму. Повышение температуры приводит к гомолитическому разрыву углерод-углеродной связи и образованию свободных радикалов.

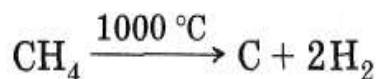


Эти радикалы взаимодействуют между собой, обмениваясь атомом водорода, с образованием молекулы алкана и молекулы алкена:

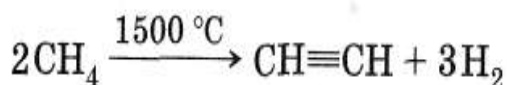


Реакции термического расщепления лежат в основе промышленного процесса – крекинга углеводородов. Этот процесс является важнейшей стадией переработки нефти.

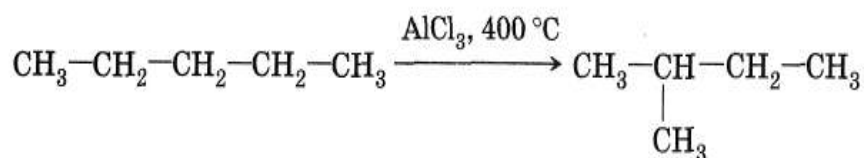
При нагревании метана до температуры 1000 °С начинается пиролиз метана – разложение на простые вещества:



При нагревании до температуры 1500 °С возможно образование ацетилена:



4. *Изомеризация.* При нагревании линейных углеводородов с катализатором изомеризации (хлоридом алюминия) происходит образование веществ с разветвленным углеродным скелетом:

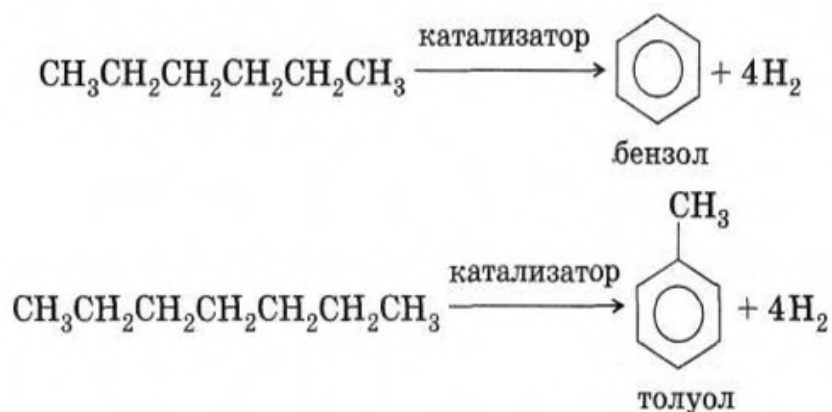


н-пентан

2-метилбутан

5. *Ароматизация.* Алканы с шестью или более углеродными и

томами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:



В чем причина того, что алканы вступают в реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму? Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекулы этих веществ построены при помощи ковалентных неполярных С-С (углерод-углерод) связей и слабополярных С-Н (углерод-водород) связей. В них нет участков с повышенной и пониженной электронной плотностью, легко поляризуемых связей, т. е. таких связей, электронная плотность в которых может смещаться под действием внешних воздействий (электростатических полей ионов). Следовательно, алканы не будут реагировать с заряженными частицами, так как связи в молекулах алканов не разрываются по гетеролитическому механизму.

Наиболее характерными реакциями алканов являются реакции свободнорадикального замещения. В ходе этих реакций атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу.

Кинетику и механизм свободнорадикальных цепных реакций, т. е. реакций, протекающих под действием *свободных радикалов* – частиц, имеющих неспаренные электроны, – изучал замечательный русский химик Н. Н. Семенов. Именно за эти исследования ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Обычно механизм реакции свободнорадикального замещения представляют тремя основными стадиями:

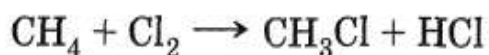
2. Инициирование (зарождение цепи, образование свободных радикалов под действием источника энергии – ультрафиолетового

света, нагревания).

3. Развитие цепи (цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые радикалы и новые молекулы).

2)Обрыв цепи (объединение свободных радикалов в неактивные молекулы, (рекомбинация), «гибель» радикалов, прекращение развития цепи реакций).

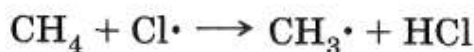
Рассмотрим этот механизм на примере реакции хлорирования метана:



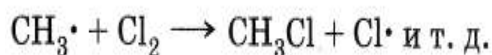
Инициирование цепи происходит в результате того, что под действием ультрафиолетового облучения или при нагревании происходит гомолитический разрыв связи Cl—Cl и молекула хлора распадается на атомы:



Образовавшиеся свободные радикалы атакуют молекулы метана, отрывая у них атом водорода:

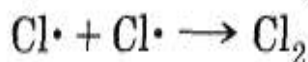
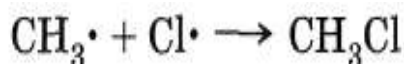


и превращая в радикалы $\text{CH}_3\cdot$, которые, в свою очередь, сталкиваясь с молекулами хлора, разрушают их с образованием новых радикалов:



Происходит *развитие* цепи.

Наряду с образованием радикалов происходит их «гибель» в результате процесса *рекомбинации* – образования неактивной молекулы из двух радикалов:



Интересно отметить, что при рекомбинации выделяется ровно

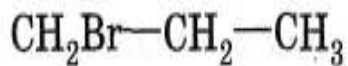
столько энергии, сколько необходимо для разрушения только что образовавшейся связи. В связи с этим рекомбинация возможна только в том случае, если в соударении двух радикалов участвует третья частица (другая молекула, стенка реакционного сосуда), которая забирает на себя избыток энергии. Это дает возможность регулировать и даже останавливать свободнорадикальные цепные реакции.

Обратите внимание на последний пример реакции рекомбинации – образование молекулы этана. Этот пример показывает, что реакция с участием органических соединений представляет собой достаточно сложный процесс, в результате которого, наряду с основным продуктом реакции, очень часто образуются побочные продукты, что приводит к необходимости разрабатывать сложные и дорогостоящие методики очистки и выделения целевых веществ.

В реакционной смеси, полученной при хлорировании метана, наряду с хлорметаном (CH_3Cl) и хлороводородом, будут содержаться: дихлорметан (CH_2Cl_2), трихлорметан (CHCl_3), тетрахлорметан (CCl_4), этан и продукты его хлорирования.

Теперь попытаемся рассмотреть реакцию галогенирования (например, бромирования) более сложного органического соединения – пропана.

Если в случае хлорирования метана возможно только одно моно-хлорпроизводное, то в этой реакции может образоваться уже два монобромпроизводных:



1-бромпропан



2-бромпропан

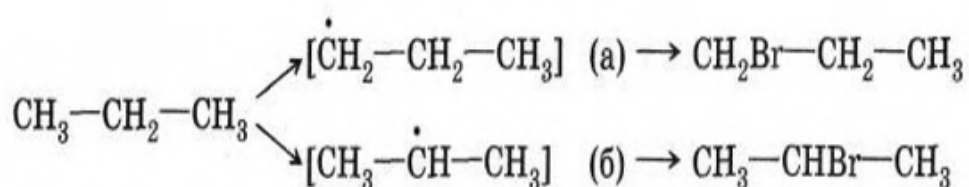
Т. е. в системе может протекать одновременно несколько реакций (их называют параллельными):



Видно, что в первом случае происходит замещение атома водорода при первичном атоме углерода, а во втором – при вторичном.

Одинаковы ли скорости этих реакций? Оказывается, что в конечной смеси преобладает продукт замещения атома водорода, который находится при вторичном углероде, т. е. 2-бромпропан ($\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$). Давайте попытаемся объяснить это.

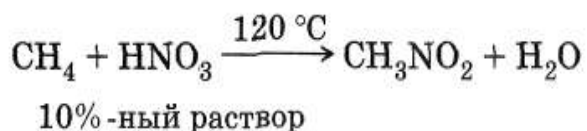
Для того чтобы это сделать, нам придется воспользоваться представлением об устойчивости *промежуточных частиц*. Вы обратили внимание, что при описании механизма реакции хлорирования метана мы упомянули радикал метил -CH_3 . Этот радикал является промежуточной частицей между метаном CH_4 и хлорметаном CH_3Cl . Промежуточной частицей между пропаном и 1-бромпропаном является радикал с неспаренным электроном при первичном углероде, а между пропаном и 2-бромпропаном – при вторичном.



Радикал с неспаренным электроном при вторичном атоме углерода (б) является более устойчивым по сравнению со свободным радикалом с неспаренным электроном при первичном атоме углерода (а). Он и образуется в большем количестве. По этой причине основным продуктом реакции бромирования пропана является 2-бромпропан – соединение, образование которого протекает через более устойчивую промежуточную частицу.

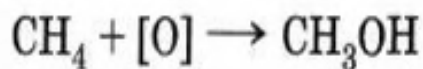
Приведем несколько примеров свободнорадикальных реакций:

Реакция нитрования (реакция Коновалова)



Реакция применяется для получения нитросоединений – растворителей, исходных веществ для многих синтезов. *Каталитическое окисление алканов кислородом*. Эти реакции являются основой важнейших промышленных процессов получения альдегидов, кетонов, спиртов непосредственно из

предельных углеводородов, например:



Способы получения. Предельные углеводороды широко распространены в природе. Главным источником их являются нефть, озокерит (горный воск), природные и попутные газы.

Углеводороды могут быть получены и синтетически.

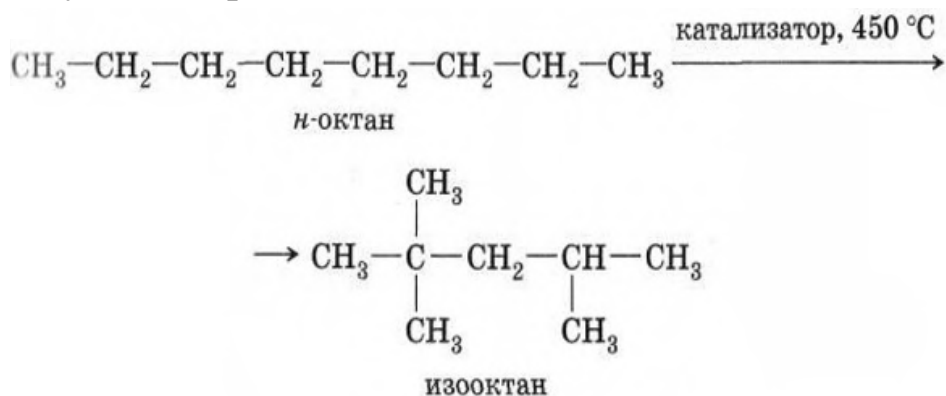
3) *Выделение углеводородов из природного сырья.* Источники предельных углеводородов, как вы уже знаете, являются нефть и природный газ.

Основной компонент природного газа – простейший углеводород метан, который используется непосредственно или при переработке.

Нефть, извлеченная из земных недр, также подвергается переработке, ректификации, крекингу.

Больше всего углеводородов получают при переработке нефти и других природных источников. Но значительное количество ценных углеводородов получают искусственно, *синтетическими* способами.

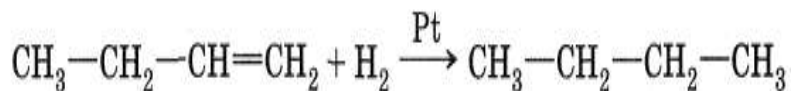
4) *Изомеризация.* Наличие катализаторов изомеризации ускоряет образование углеводородов с разветвленным скелетом из линейных углеводородов:



Добавление катализаторов позволяет несколько уменьшить температуру, при которой протекает реакция.

5) *Гидрирование (присоединение водорода) алкенов.* В результате крекинга образуется большое количество непредельных

углеводородов с двойной связью – алкенов. Уменьшить их количество можно, добавив в систему водород и катализаторы гидрирования – металлы (платина, палладий, никель):



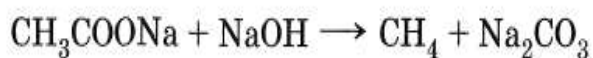
Крекинг в присутствии катализаторов гидрирования с добавлением водорода называется *восстановительным крекингом*. Основными его продуктами являются предельные углеводороды.

В заключение добавим, что повышение давления при крекинге (*крекинг высокого давления*) позволяет уменьшить количество газообразных (CH_4 - C_4H_{10}) углеводородов и повысить содержание жидких углеводородов с длиной цепи 6-10 атомов углерода, которые составляют основу бензинов.

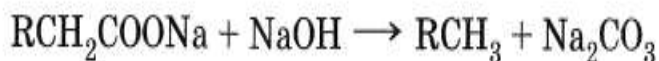
Мы рассмотрели несколько промышленных способов получения алканов, которые являются основой промышленной переработки основного углеводородного сырья – нефти.

Теперь обсудим несколько лабораторных способов получения алканов.

6) *Декарбоксилирование натриевых солей карбоновых кислот*. Нагревание натриевой соли уксусной кислоты (ацетата натрия) с избытком щелочи приводит к отщеплению карбоксильной группы и образованию метана:



Если вместо ацетата натрия взять пропионат натрия, то образуется этан, из бутаноата натрия – пропан и т. д.



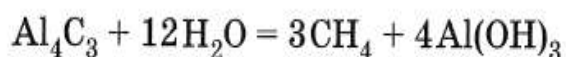
7) *Синтез Вюрца*. При взаимодействии галогеналканов с щелочным металлом натрием образуются предельные углеводороды и галогенид щелочного металла, например:



Действие щелочного металла на смесь галогенуглеводородов (например, бромэтана и бромметана) приведет к образованию смеси алканов (этана, пропана и бутана).

Реакция, на которой основан синтез Вюрца, хорошо протекает только с галогеналканами, в молекулах которых атом галогена присоединен к первичному атому углерода.

8) *Гидролиз карбидов.* При обработке некоторых карбидов, содержащих углерод в степени окисления -4 (например, карбида алюминия), водой образуется метан:



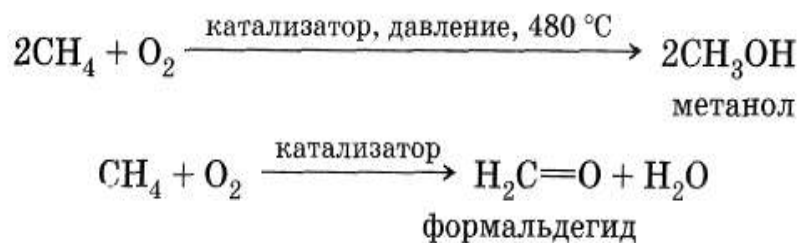
Применение.

Предельные углеводороды, в особенности метан, находят очень широкое применение в промышленности (схема 2). Они являются простым и достаточно дешевым топливом, сырьем для получения большого количества важнейших соединений.

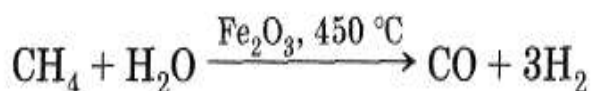
Соединения, полученные из метана, самого дешевого углеводородного сырья, применяют для получения множества других веществ и материалов. Метан используют как источник водорода в синтезе аммиака, а также для получения синтез-газа (смесь CO и H₂), применяемого для промышленного синтеза углеводородов, спиртов, альдегидов и других органических соединений.

Углеводороды более высококипящих фракций нефти используются как горючее для дизельных, турбореактивных двигателей, как основа смазочных масел, как сырье для производства синтетических жиров и т. д.

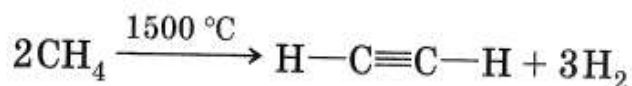
Приведем несколько промышленно значимых реакций, охватывающих с участием метана. Метан используют для получения хлороформа, нитрометана, кислородсодержащих производных. Спирты, альдегиды, карбоновые кислоты могут образовываться при непосредственном взаимодействии алканов с кислородом в зависимости от условий проведения реакций (катализатора, температуры, давления):



Водород получают конверсией метана с водяным паром:

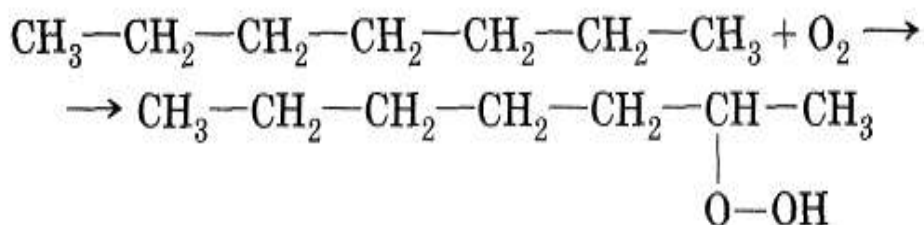


Образование ацетилена (ценного углеводородного сырья и горючего) происходит при нагревании метана до высокой температуры:



Углеводороды состава от C_5H_{12} до $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ входят в бензиновую фракцию нефти и применяются в основном как горючее для двигателей внутреннего сгорания. Известно, что наиболее ценными компонентами бензина являются изомерные углеводороды, так как они обладают максимальной *детонационной устойчивостью*.

Углеводороды при контакте с кислородом воздуха медленно образуют с ним соединения – перекиси. Это медленно протекающая свободнорадикальная реакция, инициатором которой является молекула кислорода:



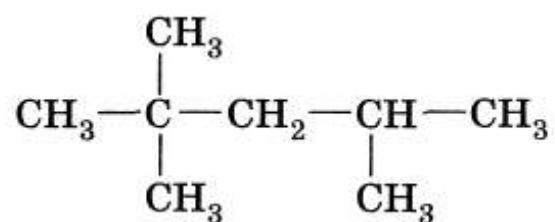
Обратите внимание на то, что гидропероксидная группа образуется при вторичных атомах углерода, которых больше всего в линейных, или нормальных, углеводородах.

При резком повышении давления и температуры, происходящем в конце такта сжатия, начинается разложение этих

перекисных соединений с образованием большого числа свободных радикалов, которые «запускают» свободнорадикальную цепную реакцию горения раньше, чем это необходимо. Поршень еще идет вверх, а продукты горения бензина, которые уже успели образоваться в результате преждевременного поджига смеси, толкают его вниз. Это приводит к резкому уменьшению мощности двигателя, его износу.

Таким образом, основной причиной детонации является наличие перекисных соединений, способность образовывать которые максимальна у линейных углеводородов.

Наименьшей детонационной устойчивостью среди углеводородов бензиновой фракции (C_5H_{14} - $C_{11}H_{24}$) обладает н-гептан. Наиболее устойчив (т. е. в наименьшей степени образует перекиси) так называемый изооктан (2,2,4-триметилпентан):



Общепринятой характеристикой детонационной устойчивости бензина является *октановое число*. Октановое число 92 (например, бензин А-92) означает, что данный бензин обладает теми же свойствами, что и смесь, состоящая из 92 % изооктана и 8 % гептана.

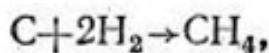
В заключение можно добавить, что использование высокооктанового бензина дает возможность повысить степень сжатия (давление в конце такта сжатия), что приводит к повышению мощности и КПД двигателя внутреннего сгорания.

Метан. Газ без цвета и запаха, легче воздуха, плохо растворим в воде. Горит бледным синеватым пламенем. Метан является главной составной частью природного газа (90-98 %). В большом количестве он содержится в попутных газах нефтедобычи и газах крекинга нефтепродуктов, а также в газах, выделяющихся при сухой перегонке древесины, торфа и каменного угля.

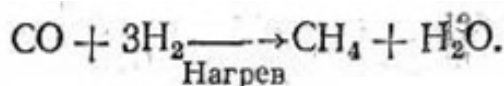
Метан часто называют болотным или рудничным газом, так как

он образуется в болотах при гниении растительных остатков без доступа воздуха, а также при медленном разложении каменного угля под землей.

Метан может быть получен в результате соединения водорода и углерода при температуре около 500 °С в присутствии катализатора (никель):

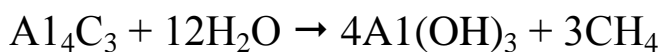


а также из водяного газа:



Последним способом могут быть получены и другие предельные углеводороды. Метод получения углеводородов из водяного газа имеет промышленное значение. Его называют синтезом Орлова-Фишера-Тропша.

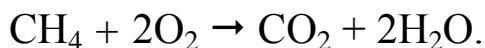
В лабораторных условиях метан может быть получен при реакции карбида алюминия с водой:



или при нагревании смеси ацетата натрия с едким натром:

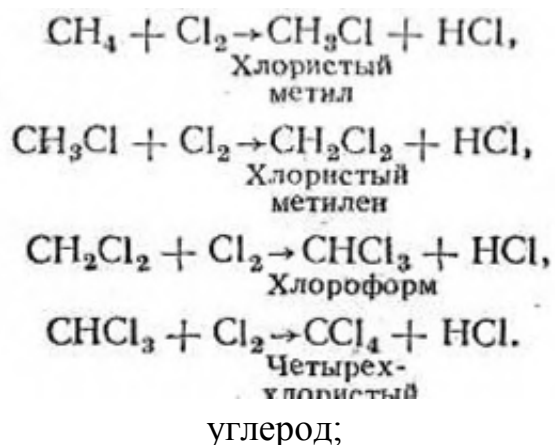


При горении метана образуется углекислый газ и вода:

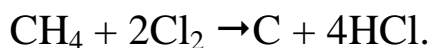


Метан с воздухом ИЛИ кислородом образует взрывчатую смесь.

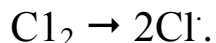
При взаимодействии метана и других предельных углеводородов, с галогенами происходит реакция замещения. Атомы водорода в метане замещаются атомами галогена, причем реакция протекает по стадиям с образованием смеси ряда веществ:



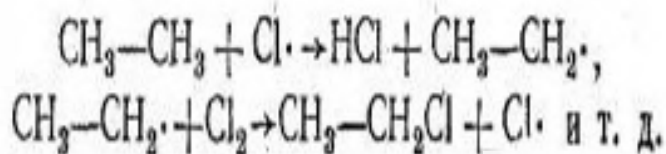
При облучении ультрафиолетовыми лучами реакция метана с хлором протекает бурно. При этом возможно и другое течение реакции:



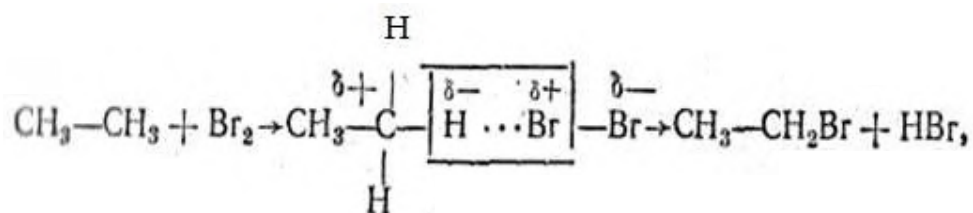
Хлорирование высших углеводородов происходит более, спокойно. Механизм реакций замещения. Может носить радикальный или ионный характер. Например, если проводить реакцию между хлором и углеводородом при нагревании или на свету, то имеет место радикальный механизм замещения. При воздействии тепла или кванта света происходит распад молекулы хлора на радикалы:



Атом хлора (радикал), обладая повышенной кинетической энергией, действует на углеводород, в результате чего происходит следующая цепная реакция:



При обычной температуре реакция носит ионный характер. В данном случае проходит реакция нуклеофильного замещения. Например, реакцию между этаном и бромом можно представить следующим образом:



Где σ^+ и σ^- - частичные заряды.

Галогенпроизводные применяют при тушении пожаров. В процессе тушения важно снизить сначала скорость горения веществ и материалов, а затем ликвидировать очаг возгорания. Для замедления процесса горения применяют ингибиторы, например, хладоны.

Хладоны представляют собой предельные галогенуглеводороды, в молекулах которых обязательно имеются атомы фтора, а также могут присутствовать хлор, бром или иод. За рубежом эти соединения называют хладонами или фреонами. Основу хладонов, применяемых для пожаротушения, составляют алканы с числом атомов углерода от 1 до 3 (см. табл. 4), а наличие в молекулах углеводородов галогенов снижает их горючесть в ряду $I > Br > Cl > F$.

Хладоны в отличие от водо-пенных средств и инертных разбавителей являясь ингибиторами горения, способны активно вмешиваться в химические процессы, тормозя их. Поэтому механизм огнетушащего действия хладонов заключается в торможении цепного процесса, происходящего при горении, за счет связывания активных центров (преимущественно атомов водорода).

Наиболее эффективно хладоны тормозят горение органических веществ (нефтепродуктов, растворителей, каучука, пластмасс) и значительно слабее тормозят горение водорода, аммиака. Следовательно, их применяют при тушении пожаров класса А и В. Хладоны успешно используют для защиты вычислительных центров, окрасочных отделений и камер, музеев, архивов, машинных залов и т. д.

Наряду с этим, хладоны неприемлемы для тушения пожаров класса С и Д: при горении многих металлоорганических соединений, некоторых гидридов металлов и таких окислителей как галогены, оксиды азота.

Таблица 5

Некоторые физико-химические характеристики хладонов

Нумерация хладона	Химическая формула	Название хладона	Теплота образования, кДж/моль	Температура, °С	
				кипения	самовоспламенения
Хладон 12	CF_2Cl_2	Дифтардихлорметан	-481,2	-29,8	-*
Хладон 13	CF_3Cl	Трифторхлорметан	-734		>734
Хладон 13В1	CF_3Br	Бромтрифторметан	-648,9	-58,7	695
Хладон 13И1	CF_2I	Иодтрифторметан	-	-22,5	-
Хладон 14	CF_4	Тетрафторметан	-	-178	-
Хладон 21	CHCl_2F	Фтордихлорметан	-	8,9	552
Хладон 22	CF_2Cl_2	Дифторхлорметан	-501,66	-40,8	>700
Хладон 112	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$	1,2-Дифтор-тетрахлорэтан	-	92,8	до 700 отсутствует
Хладон 113	$\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_3$	Трифтор-трихлорэтан	-745,6	47,2	680
Хладон 113В1	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}$	Бром-1,1,1-трифторэтан	-720	26,3	-
Хладон 114В2	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	1,2-Дибром-тетрафторэтан	-777	46,4	567
Хладон 115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	Пентафторхлорэтан	-1118	-38	до 700
Хладон 123В2	$\text{C}_2\text{HF}_3\text{Br}_2$	2,2-Дибром-1,1,1-трифторэтан	-674	73-75	603
Хладон 131	$\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}_3$	2-Фтор-1,1,2-трихлорэтан	-305	102-103	502
Хладон 132В2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{Br}_2$	1,2-Дибром-1,1-дифторэтан	-372	93	572
Хладон 133В1	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Br}$	Бром-1,1,1-трифторэтан	-720	26,3	отсутствует
Хладон 243В2	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{Br}_2$	1,2-Дибром-1,1,1-трифторпропан	-708	116-118	564
Хладон 253	$\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{Cl}$	Трифторхлорпропан	-917	45-46	490
Хладон 318	$\text{C}_3\text{F}_8\text{Cl}_2$	1,1-Дихлор-перфторбутан	-	63	650 стабилен до 350

- при температуре больше 550 °С разлагается с образованием фосгенов.

Хладоны используют в основном в ручных огнетушителях, в установках объемного тушения и флегматизации. Это связано с

легкостью образования газовой фазы, высокой плотностью паров, хорошими диэлектрическими свойствами, низкими температурами замерзания и т. д. Хладоны обладают сравнительной низкой коррозионной активностью и умеренной токсичностью (особенно хладон 13ВІ, относящийся к наименее вредным веществам группы б).

Таблица 6

Пределы распространения пламени ряда
галогеноуглеводородов, % (об.)

Вещество	Нижний	Верхний		Вещество	Нижний	Верхний
CH ₄	5,00	15,70		C ₂ H ₄ Cl ₂	4,85	-
CH ₃ Cl	8,30	19,60		C ₂ H ₃ F ₂ Cl	7,55	17,85
CH ₃ Br	12,70	15,80		C ₂ H ₃ FCl ₂	8,05	15,10
CH ₂ Cl ₂	14,00	19,00		C ₃ H ₈	2,05	10,35
CH ₂ Br ₂	Нет	Нет		C ₃ H ₇ Cl	2,55	10,40
C ₂ H ₆	2,85	15,15		C ₃ H ₇ Br	3,75	8,55
C ₂ H ₅ Cl	3,45	17,55		C ₃ H ₄ F ₃ Cl	5,70	-

Однако, при достаточно сильном нагреве (выше 700 °С) пары всех хладонов в смеси с воздухом способны самовоспламеняться. И хотя скорость распространения пламени горючих хладонов в воздухе ниже, чем соответствующих им углеводородов, а значения критических диаметров – выше (см. табл. 6), в результате сгорания галогенпроизводных могут образоваться вода, углекислый и угарный газы, сажа, галогенводороды.

В то же время, хладоны как все ди- и полигалогенпроизводные предельных углеводородов, могут подвергаться химическому воздействию и при взаимодействии с водой образовать альдегиды, кетоны или органические кислоты с выделением галогенводородов.

Все перечисленные органические и большинство неорганических веществ являются реакционноспособными, токсичными, а в результате вторичной эмиссии – испарения, пониканию в почву и воду – могут распространяться на большие расстояния от места пожара и наносить вред окружающей среде,

человеку, растительному и животному миру.

Например, угарный газ – сильный окислитель, без цвета и запаха, мало растворим в воде, необратимо взаимодействует с гемоглабином крови, которая после этого теряет способность переносить кислород от легких к тканям.

Галогенводороды – газы с характерным запахом, в сухом виде малоактивны, а с водой образуются сильные кислоты, реагирующие с активными металлами, основными и амфотерными оксидами, гидроксидами и солями. При этом образуются соли – галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды) в основном хорошо растворимые в воде и химически активные, присутствие их избытка в почве приводит к гибели растительности и микроорганизмов.

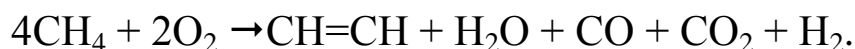
Сажа – черный (аморфный) углерод, с воздухом образующий дисперсную систему (дым), которая при нагревании реагирует с кислородом, оксидами с восстановлением вещества до свободного состояния, с хлором образует фосген, а с аммиаком – синильную кислоту. Последние два вещества – яды нервно-паралитического воздействия.

Спирты (в основном двухатомные) – образуются в результате гидролиза вицинальных дигалогенпроизводных, представляют собой бесцветную, горючую, сладкого вкуса густую, ядовитую жидкость, вызывающую тяжелейшее отравление человека при попадании внутрь более 10-15 мл.

Геминальные дигалогенпроизводные при гидролизе дают соответствующие альдегиды и кетоны, а тригалогениды – кислоты. Все эти органические вещества горючи, достаточно токсичны, хорошо смешиваются с водой, приводят человека к отравлению, а при попадании в окружающую среду наносят непоправимый вред: гибели растительности, мелких животных, микроорганизмов или накоплению в пищевой цепи.

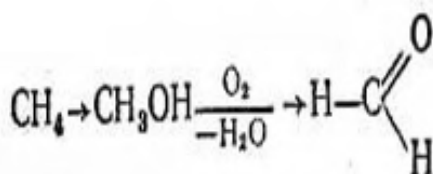
Таким образом, необходимо помнить, что являясь необходимым средством пожаротушения, хладоны наносят непоправимый вред человеку и окружающей природе. Выбор их должен быть обоснован и целесообразен.

Метан имеет большое практическое значение. Он используется в промышленности в качестве сырья для получения ряда важных химических продуктов. Например, при неполном окислении метана получается ацетилен:



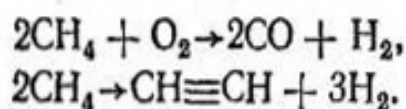
Для осуществления этой реакции метан и кислород, взятые отдельно, нагревают до 500°C , а затем смешивают в соотношении 2:1. Смесь поступает в камеру сжигания, где она находится 0,01 с при температуре выше 1000°C . Затем газы охлаждают, и из них выделяется ацетилен.

Подобным образом из метана получают метиловый спирт и Формальдегид:



Метан применяют для получения так называемого *синтез-газа*, который представляет собой смесь окиси углерода CO с водородом. В качестве примеси синтез-газ содержит ацетилен.

Синтез-газ получают пиролизом метана при температуре $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ с одновременным окислением:

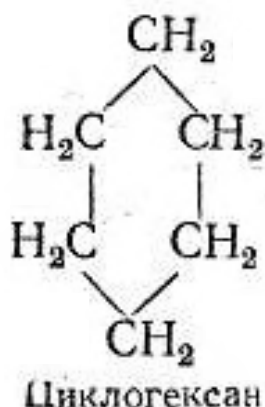
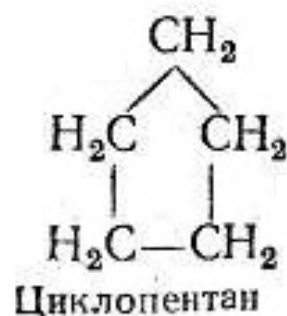
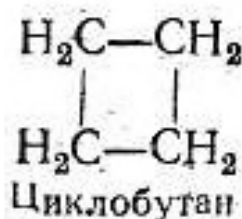


Метан, ацетилен, формальдегид, метиловый спирт и синтез – газ являются сырьем для многих химических производств.

Циклопарафины

Существует большая группа углеводородов, в которых молекулы состоят из цепей углеродных атомов, замкнутых в кольца, или циклы. Такие углеводороды называются **полиметиленовыми** или **циклопарафинами**. Общая формула их

C_nH_{2n} . Полиметиленовые углеводороды обычно носят название соответствующих парафиновых углеводородов с приставкой *цикло-*, например:



Циклоалканы относят к карбоциклическим углеводородам (это предельные углеводороды).

Карбоциклическими углеводородами называют вещества, молекулы которых содержат замкнутую цепь атомов углерода (цикл).

Как вы уже знаете, карбоциклические соединения делятся на алициклические – циклы которых не содержат замкнутой системы сопряженных двойных связей, и ароматические – соединения, содержащие такую систему.

Строение. К алициклическим углеводородам относятся вещества многих классов: циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены и т. д. Предметом нашего рассмотрения будут *циклоалканы*.

Следовательно, **циклоалканы** – это циклические углеводороды, не содержащие в молекуле кратных связей и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} .

Все атомы углерода в циклоалканах находятся в sp^3 -гибридизации; таким образом, можно сказать, что циклоалканы должны иметь насыщенный, предельный характер. Это справедливо не во всех случаях.

На свойства циклоалкана существенное влияние оказывает устойчивость цикла, непосредственно связанная с его размером.

Более устойчива углеродная цепь органического соединения, если валентный угол при атомах углерода близок к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$). В цикле, состоящем из трех атомов углерода (равносторонний треугольник), валентный угол составляет 60° . Таким образом, отклонение каждой связи от нормального положения (угловое напряжение) составляет $(109 - 60):2 = 24,5^\circ$. Это приводит к низкой устойчивости циклопропана (рис. 7).

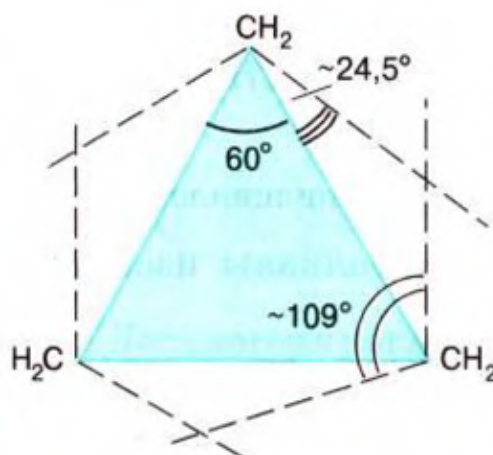


Рис. 7. Строение молекулы циклопропана

Реакционная способность циклобутана несколько ниже, так как угловое напряжение (если предположить, что цикло-бутан – плоский квадрат) составляет $(109 - 90): 2 = 9,5^\circ$.

Циклоалканы с большим размером цикла (циклопентан и циклогексан) образуют нежесткие молекулы, так как угловые напряжения в них отсутствуют (рис. 8).

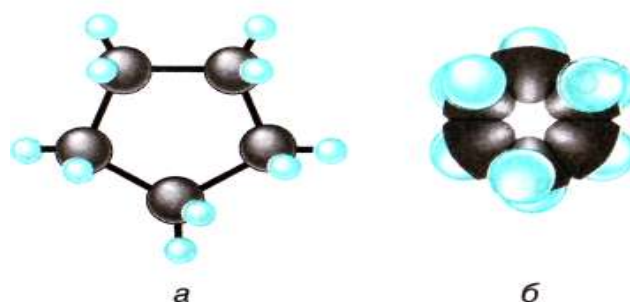
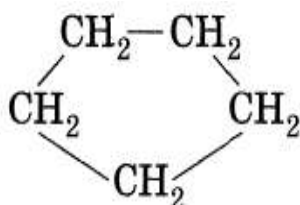


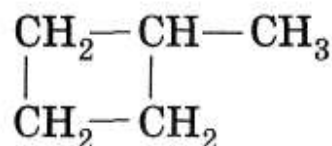
Рис. 8. Модели молекул циклоалканов: а – шаростержневая модель цикlopentана; б – масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода)

Изомерия и номенклатура циклоалканов. Для циклоалканов характерна структурная изомерия, связанная с

- *размером цикла:*

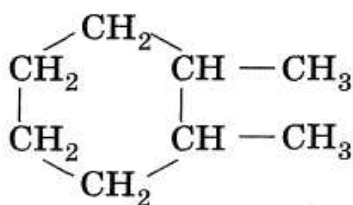


циклопентан

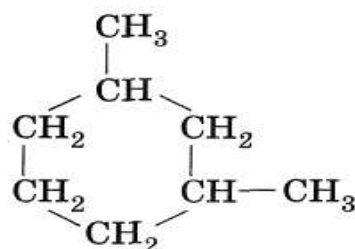


метилциклобутан

- *взаимным расположением заместителей в кольце:*

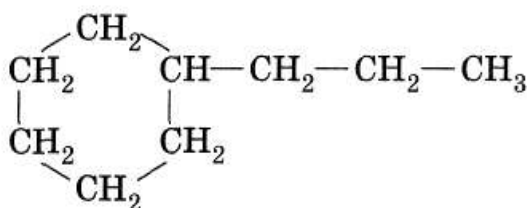


1,2-диметилциклогексан

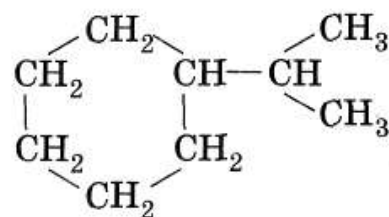


1,3-диметилциклогексан

- *строением заместителя:*

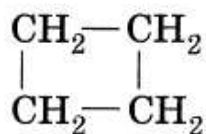


пропилциклогексан

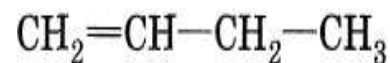


изопропилциклогексан

Как следует из общей формулы, циклоалканы изомерны алкенам (*межклассовая изомерия*):



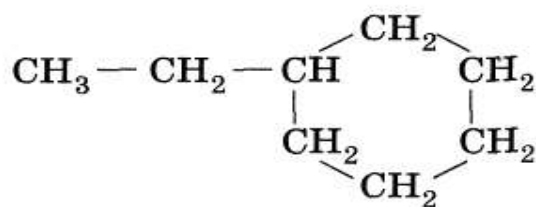
циклобутан



бутен-1

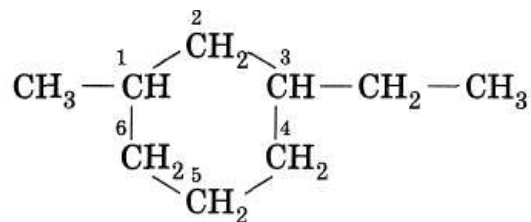
Для циклоалканов, содержащих два и более заместителя, возможна пространственная изомерия.

Названия циклоалканов образуются добавлением к названию соответствующего алкана приставки *цикло-*. При наличии заместителей их названия перечисляются в префиксе:



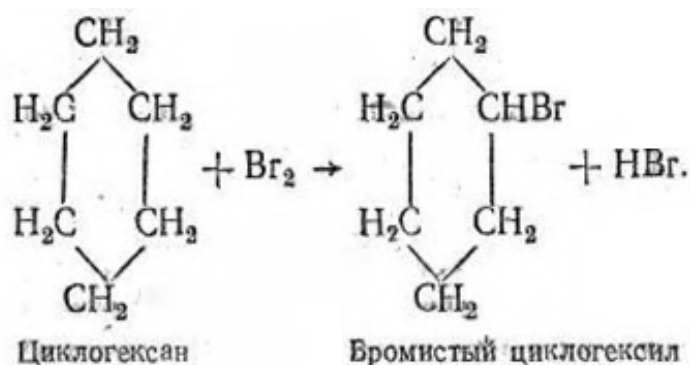
этилциклогексан

Если заместителей несколько, то они перечисляются с добавлением номера атома углерода в цикле, при котором находится соответствующий заместитель. Нумерация начинается от атома, при котором находится старший заместитель, в следующей атома, при котором находится более младший.

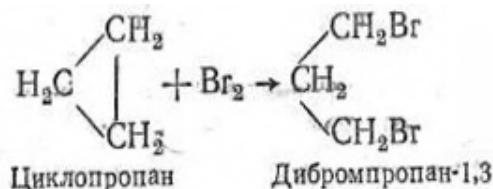


1-метил-3-этилциклогексан

Физические свойства. Первые два представителя ряда (циклопропан и циклобутан) при нормальных условиях – газы, следующие – жидкости, высшие гомометаленовые углеводороды – твердые вещества. По химическим свойствам циклопарафины близки к парафиновым углеводородам. Например, при действии на них галогенов происходит реакция замещения:



Исключением являются циклопропан и циклобутан. Они по химическим свойствам напоминают ненасыщенные углеводороды. При реакции с галогенами происходит раскрытие кольца и присоединение галогена по концам цепи:



Аномальные свойства циклопропана и циклобутана объясняются напряженностью трех- и четырехчленных циклов. Наиболее устойчивыми циклами являются пятичленные и шестичленные.

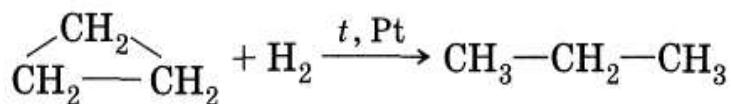
В природе циклопарафины встречаются в некоторых сортах нефти, эта нефть почти полностью состоит из циклических углеводородов. Поэтому эту смесь углеводородов также называются *нафтенами*.

Химические свойства.

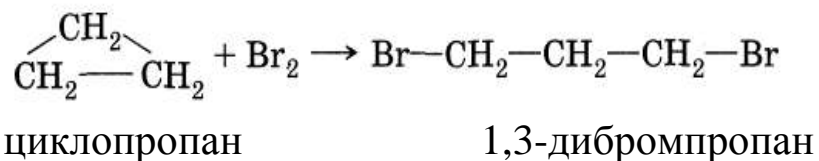
Реакции присоединения

Неустойчивостью малых циклов (циклопропан, циклобутан) объясняется способность циклопропана и циклобутана к реакциям присоединения, которые сопровождаются раскрытием цикла.

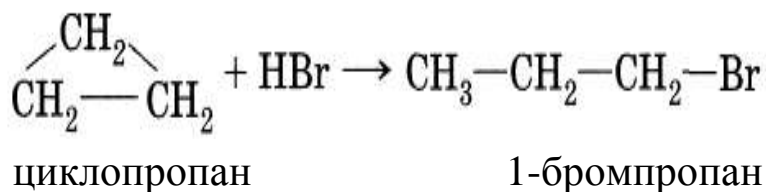
3. . Гидрирование (при повышенной температуре):



3. . Галогенирование (бромирование):



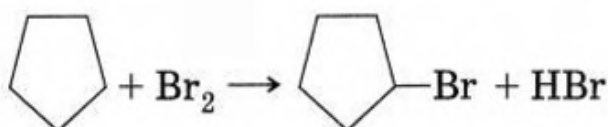
4. Гидрогалогенирование:



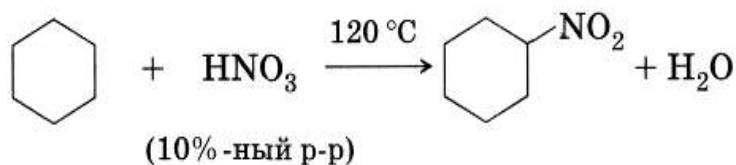
Реакции замещения

Для циклоалканов, молекулы которых содержат пять и более атомов углерода, характерны реакции замещения, которые протекают в тех же условиях, что и реакции для алканов (по свободнорадикальному механизму).

1. Галогенирование (бромирование)

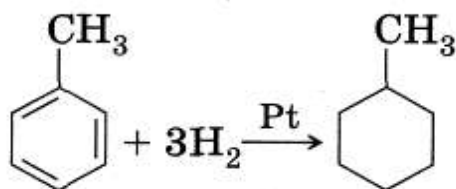


2. Нитрование

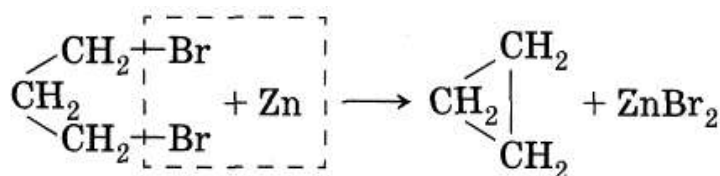


Получение.

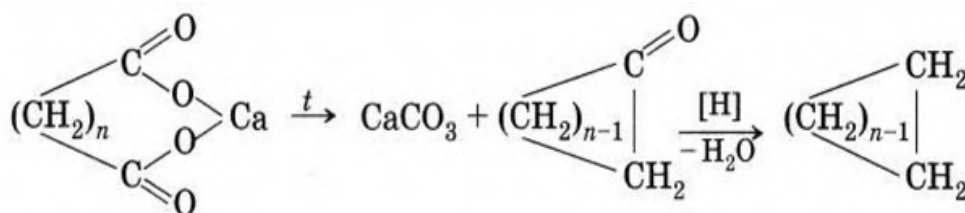
3. . **Гидрирование бензола.** При каталитическом гидрировании бензола и его гомологов образуются соответственно циклогексан или его производные:



3. . **Дегалогенирование дигалогенпроизводных.** Трех- и четырехчленные циклы получают действием цинка на соответствующие дигалогенпроизводные:



3. . **Пиролиз солей дикарбоновых кислот.** Циклопентан и циклогексан образуются при пиролизе (нагревании без доступа воздуха) кальциевых солей соответственно гександикарбоновой и гептандикарбоновой кислот и восстановлении образующихся кетонов.

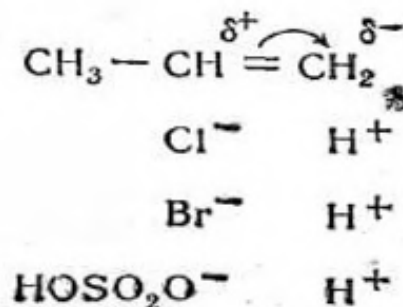


2.2. Непредельные углеводороды

Непредельными (ненасыщенными) называются органические соединения, содержащие между атомами углерода кратные (двойные или тройные) связи. Наиболее важными из ненасыщенных углеводородов являются этиленовые, содержащие одну двойную связь, диеновые, содержащие две двойные связи, и ацетиленовые, которые содержат одну тройную связь.

Физические свойства непредельных углеводородов сходны со свойствами предельных. Низшие представители при обычных условиях являются газами, средние – жидкостями, высшие – твердыми веществами. Они не растворяются в воде, хорошо

объясняется тем, что катион присоединяется к атому углерода с повышенной электронной плотностью поляризованной молекулы ненасыщенного углеводорода, а анион – к атому углерода с ее пониженной электронной плотностью:

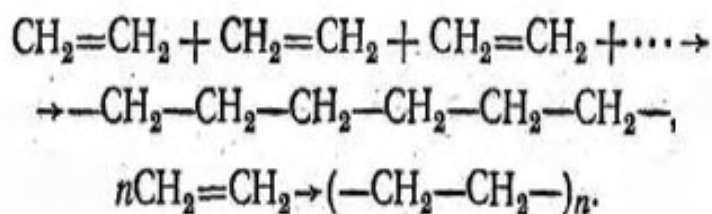


В отличие от предельных ненасыщенные углеводороды легко окисляются при низких температурах, при этом действие окислителей направлено на кратную связь. Окисление медленно происходит даже под действием кислорода воздуха. При проведении реакции в жестких условиях (например, при действии хромовой смеси) происходит разрыв кратной связи и образуются кислоты или кетоны.

Непредельные углеводороды, как и другие непредельные органические соединения, способны к реакциям *полимеризации*. **Полимеризацией** называется реакция взаимного соединения молекул непредельных веществ (мономеров) за счет кратных связей.

В образовании макромолекулы может принимать участие как малое, так и большое число молекул мономера. В последнем случае полимеризация приводит к образованию *высокомолекулярного соединения* (полимера). Как правило, молекулярная масса полимера, полученного методом полимеризации, является величиной, кратной молекулярной массе мономера: $M = nt$, где M – молекулярная масса полимера, t – молекулярная масса мономера, n – степень полимеризации.

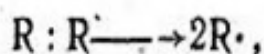
Схематически процесс полимеризации этилена можно представить следующим образом:



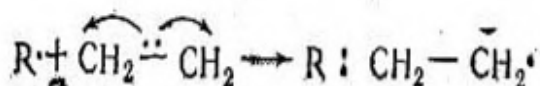
Некоторые непредельные вещества полимеризуются уже при обычной температуре. Полимеризация ускоряется при повышении температуры, давления, при освещении (особенно при действии ультрафиолетовых лучей или радиоактивного излучения), под влиянием катализаторов (инициаторов). Скорость полимеризации зависит также от структуры мономера.

Различают два механизма полимеризации: *радикальный* и *ионный*. В первом случае мономеры превращаются в свободные радикалы, к которым последовательно присоединяются молекулы мономера. Радикальный механизм полимеризации под влиянием инициаторов можно представить следующей схемой.

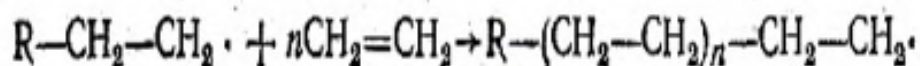
При нагревании в присутствии инициатора образуются свободные радикалы:



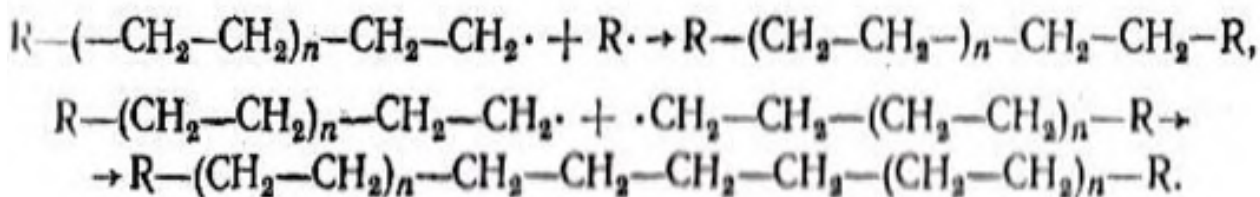
затем происходит инициирование цепи:



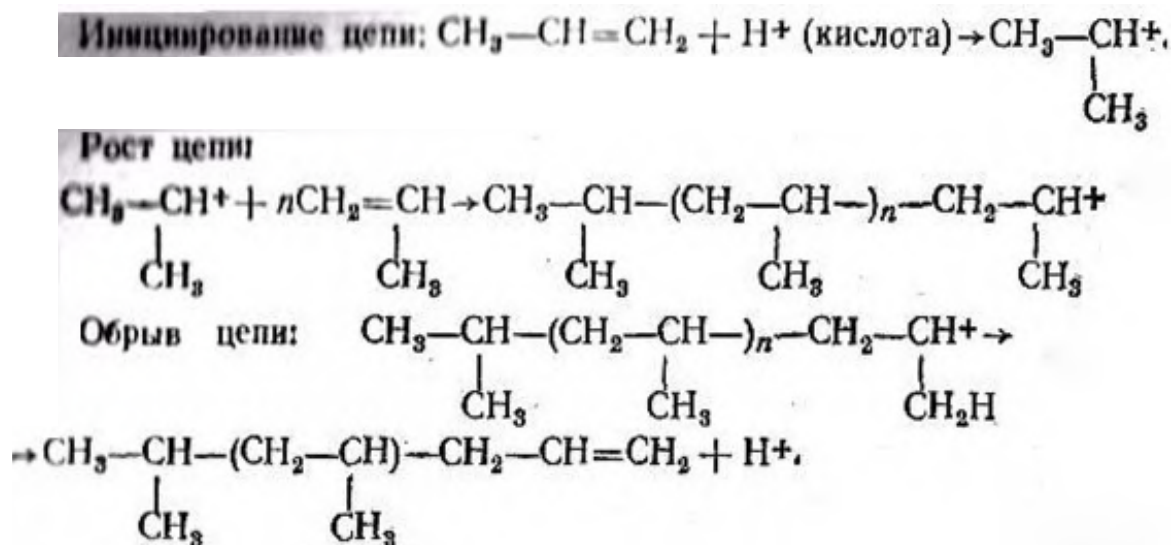
и рост цепи:



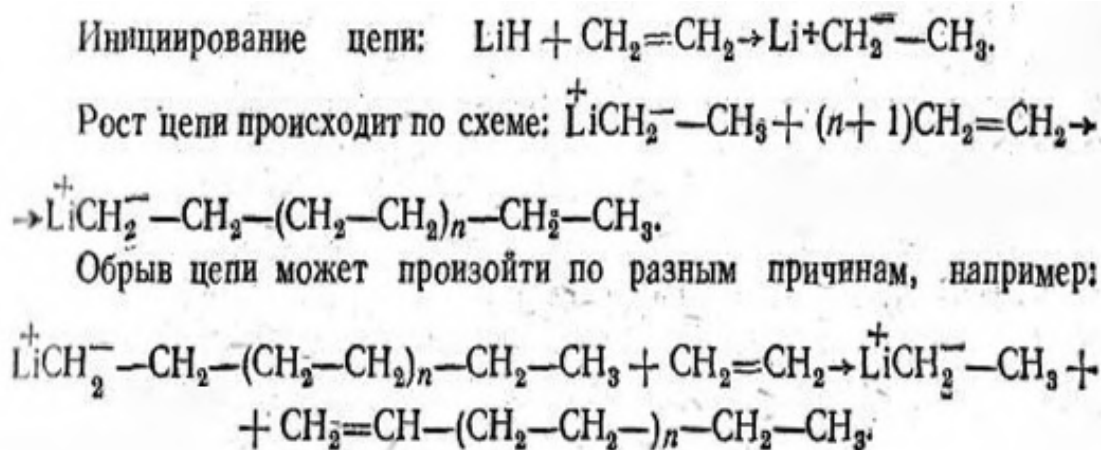
Обрыв цепи может произойти по разным причинам, например и результате рекомбинации радикалов:



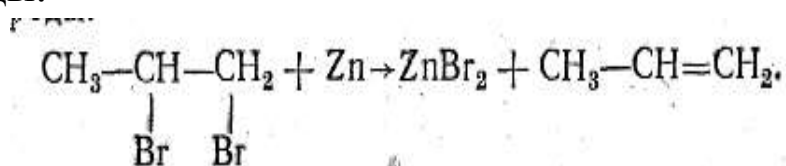
В случае ионного механизма полимеризации под влиянием инициаторов мономеры превращаются в ионы: катионы и анионы. Различают *катионную* и *анионную* полимеризацию. Катионная полимеризация инициируется электрофильными веществами H_2SO_4 , BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 . Эти вещества легко присоединяются к органическим молекулам, обладающим атомами с повышенной электронной плотностью. При действии таких веществ на мономер последний превращается в карбокатион.



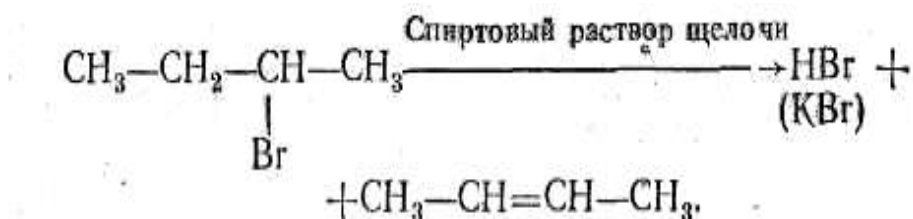
Анионная полимеризация инициируется электроннодонорными (пуклеофильными) веществами – щелочными металлами, гидридами металлов, амидами щелочных металлов, металлоорганическими соединениями и др. Под влиянием таких веществ мономер превращается в карбанион. Рассмотрим действие гидрида лития на этилен.



Общие способы получения непредельных соединений. Кратная связь образуется в результате отщепления каких-нибудь атомов от насыщенных соединений. Процесс является обратимым. Иногда для образования ненасыщенных соединений пользуются дигалогенопроизводными, у которых атомы галогена стоят у соседних углеродных атомов. При действии цинка или меди на такие дигалогенпроизводные получают этиленовые углеводороды:



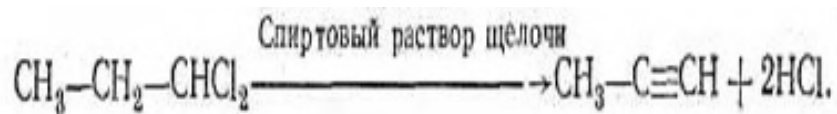
Этиленовые углеводороды могут быть получены также из моногалогенопроизводных насыщенных углеводородов при действии на последние раствором щелочи в спирте. При этом происходит отщепление галогеноводорода:



Если применять водный раствор щелочи, то происходит замещение галогена гидроксидом и образуется спирт.

Обычно водород отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома. Эту закономерность установил русский химик В. М. Зайцев.

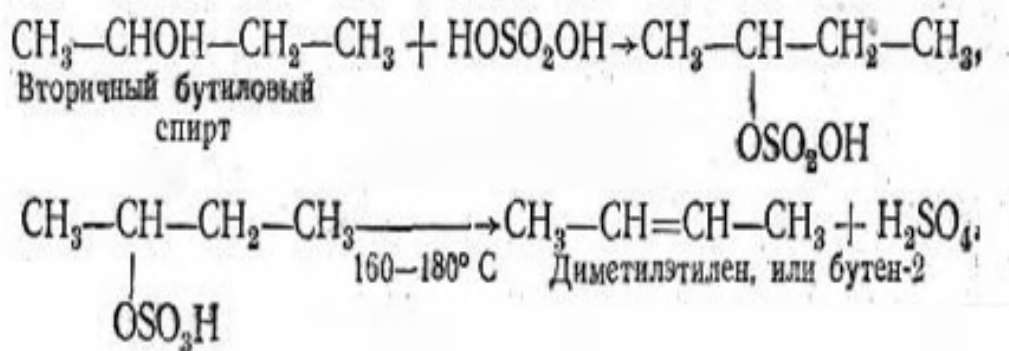
Если оба атома галогена дигалогенопроизводного стоят при одном атоме углерода то при действии спиртового раствора щелочи получаются ацетиленовые углеводороды. Это общий способ получения ацетиленовых углеводородов:



Этиленовые углеводороды получают также при дегидратации

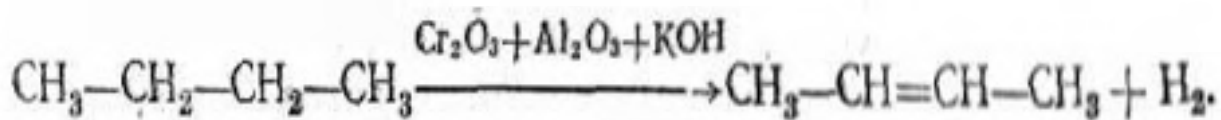
одноатомных спиртов.

Дегидратация происходит или при высокой температуре (350-500 °С) в присутствии катализаторов (например, Al_2O_3), или под действием водоотнимающих средств, например серной кислоты либо хлористого цинка. При действии серной кислоты на спирты сначала образуются кислые сложные эфиры серной кислоты, которые затем, при 160-180 °С, разлагаются на серную кислоту и этиленовый углеводород. Реакция подчиняется правилу Зайцева. Водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, стоящего по соседству с атомом углерода, связанным с гидроксильной группой:



Этиленовые углеводороды могут быть получены при каталитической дегидрогенизации (дегидрировании) насыщенных углеводородов.

В промышленности получают бутилен, пропуская н-бутан при температуре 450-650 °С над смесью оксидов хрома и алюминия с добавкой едкого кали:



Этиленовые углеводороды образуются при крекинге предельных углеводородов. Поэтому важным источником получения непредельных углеводородов являются газы крекинга и пиролиза нефтяных продуктов. Название *олефины* они получили потому, что газообразный этилен при соединении с хлором образует маслообразный продукт присоединения – дихлорэтан (*oleum* в латинском языке означает масло). Название *алкены*

этиленовые углеводороды получено по международной номенклатуре. Из непредельных углеводородов рассмотрим этилен, бутадиен, изопрен и ацетилен.

2.3. Строение и свойства алкенов

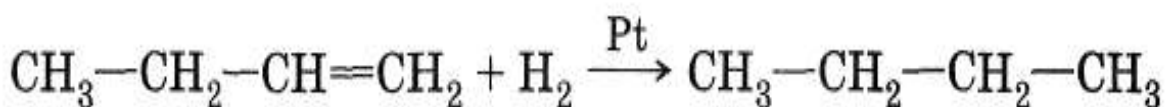
Физические свойства алкенов или этиленовых рассмотрены выше.

Химические свойства алкенов.

Реакции присоединения

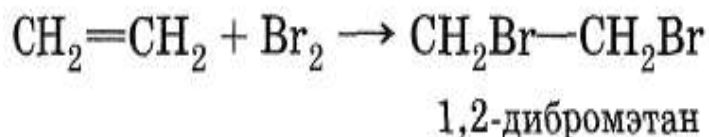
Напомним, что отличительной чертой представителей непредельных углеводородов – алкенов является способность вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму *электрофильного присоединения*.

3. . Гидрирование алкенов. Алкены способны присоединять водород в присутствии катализаторов гидрирования – металлов – платины, палладия, никеля:

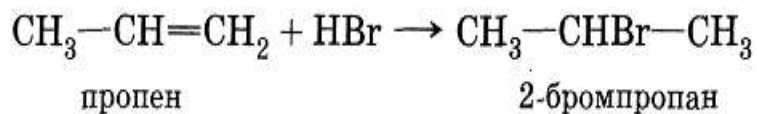


Эта реакция протекает и при атмосферном и при повышенном давлении и не требует высокой температуры, так как является экзотермической. При повышении температуры на тех же катализаторах может пойти обратная реакция – дегидрирование.

3. . Галогенирование (присоединение галогенов). Взаимодействие алкена с бромной водой или раствором брома в органическом растворителе (CCl₄) приводит к быстрому обесцвечиванию этих растворов в результате присоединения молекулы галогена к алкену и образования дигалогеналканов:



3. . Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода).

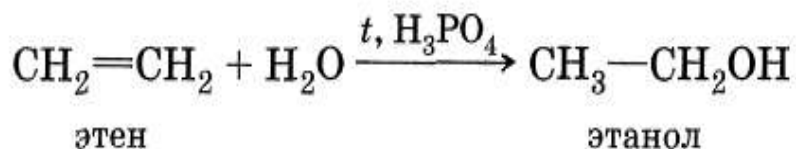


Реакция присоединения галогеноводорода более подробно будет рассмотрена ниже. Эта реакция подчиняется **правилу Марковникова**:

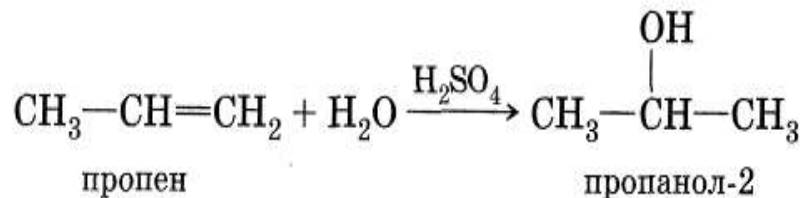
При присоединении галогеноводорода к алкену водород присоединяется к более гидрированному атому углерода, т. е. атому, при котором находится больше атомов водорода, а галоген – к менее гидрированному.

3. . Гидратация (присоединение воды). Гидратация алкенов

приводит к образованию спиртов. Например, присоединение воды к этену лежит в основе одного из промышленных способов получения этилового спирта:

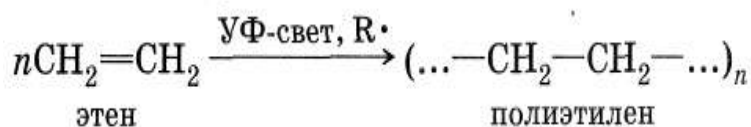


Обратите внимание на то, что первичный спирт (с гидроксигруппой при первичном углероде) образуется только при гидратации этена. При гидратации пропена или других алкенов образуются вторичные спирты.



Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова – катион водорода присоединяется к более гидрированному атому углерода, а гидроксигруппа – к менее гидрированному.

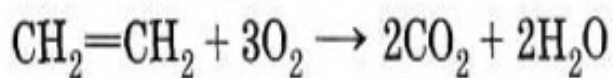
3. . **Полимеризация.** Особым случаем присоединения является реакция полимеризации алкенов:



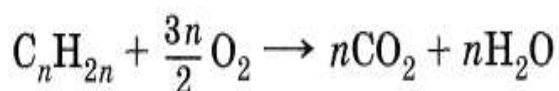
Эта реакция присоединения протекает по свободнорадикальному механизму.

Реакции окисления

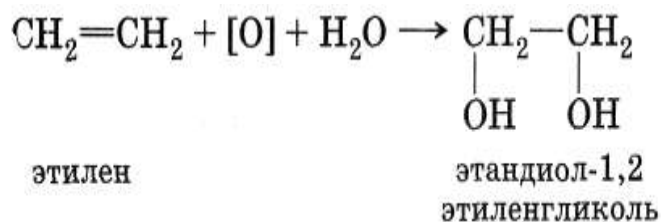
Как и любые органические соединения, алкены горят в кислороде с образованием CO_2 и H_2O :



В общем виде:



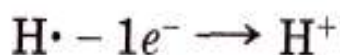
В отличие от алканов, которые устойчивы к окислению в растворах, алкены легко окисляются под действием водных растворов перманганата калия. В нейтральных или слабощелочных растворах происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов), причем гидроксильные группы присоединяются к тем атомам, между которыми до окисления существовала двойная связь:



Как вы уже знаете, непредельные углеводороды – алкены способны вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму *электрофильного присоединения*.

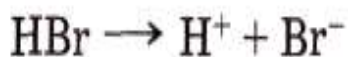
Электрофильное присоединение

Электрофильные реакции – это реакции, протекающие под действием электрофилов – частиц, имеющих недостаток электронной плотности, например незаполненную орбиталь. Простейшей электрофильной частицей является катион водорода. Известно, что атом водорода имеет один электрон на 1s-орбитали. Катион водорода образуется, когда атом теряет этот электрон, таким образом, у катиона водорода вообще отсутствуют электроны:



При этом катион имеет достаточно высокое сродство к электрону. Сочетание этих факторов делает катион водорода достаточно сильной электрофильной частицей.

Образование катиона водорода возможно при электролитической диссоциации кислот:



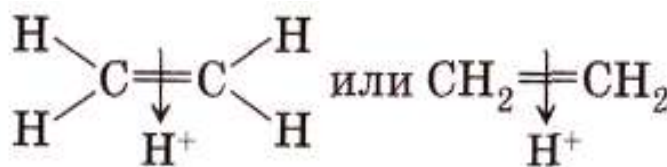
Именно по этой причине многие электрофильные реакции идут в присутствии и с участием кислот.

Электрофильные частицы, как уже говорилось раньше, действуют на системы, содержащие области повышенной электронной плотности. Примером такой системы может являться кратная (двойная или тройная) углерод-углеродная связь.

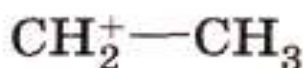
Вы уже знаете, что атомы углерода, между которыми образована двойная связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Негибридизованные p-орбитали соседних атомов углерода, находящиеся в одной плоскости, перекрываются, образуя π -связь, которая менее прочна, чем σ -связь, и, что наиболее существенно, легко поляризуется под действием внешнего электрического поля. Это означает, что при приближении положительно заряженной частицы электроны π -связи смещаются в ее сторону и образуется так называемый π -комплекс.

Получается π -комплекс и при присоединении катиона водорода

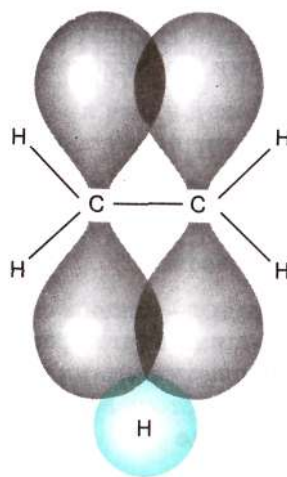
к π -связи. Катион водорода как бы натывается на выступающую из плоскости молекулы электронную плотность π -связи и присоединяется к ней.



Наследующей стадии происходит полное смещение электронной пары π -связи к одному из атомов углерода, что приводит к появлению на нем неподеленной пары электронов. Орбиталь атома углерода, на которой находится эта пара, и незаполненная орбиталь катиона водорода перекрываются, что приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. У второго атома углерода при этом остается незаполненная орбиталь, т. е. положительный заряд:

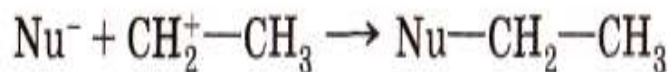


Образовавшаяся частица называется карбокатионом, так как она содержит положительный заряд на атоме углерода.

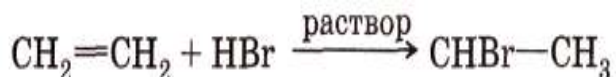


Образование π -комплекса

Эта частица может соединиться с каким-либо анионом, частицей, имеющей неподеленную электронную пару, т. е. *нуклеофилом*:



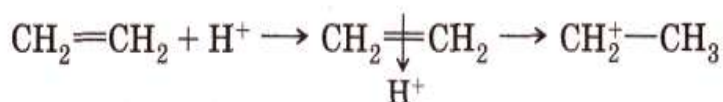
Рассмотрим механизм реакции электрофильного присоединения на примере гидробромирования (присоединения бромоводорода) этена:



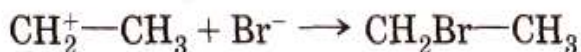
Реакция начинается с образования электрофильной частицы – катиона водорода, которое происходит в результате диссоциации молекулы бромоводорода:



Катион водорода атакует π -связь, образуя π -комплекс, который быстро преобразуется в карбокатион:

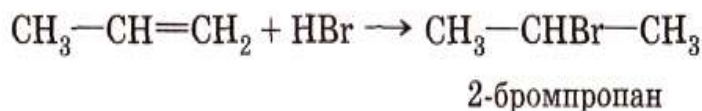


Карбокатион реагирует с нуклеофилом – бромид-ионом, образуя молекулу бромэтана:



Теперь рассмотрим более сложный случай.

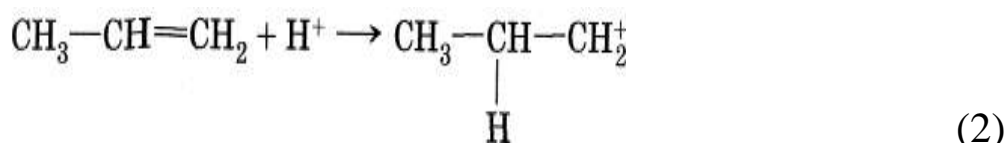
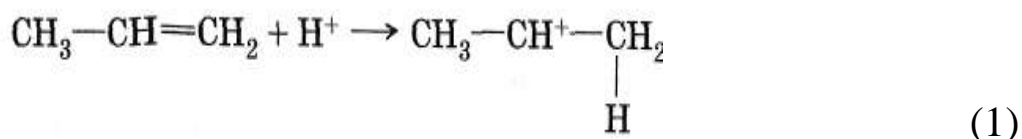
Реакция присоединения бромоводорода к этену протекает однозначно, а взаимодействие бромоводорода с пропенем теоретически может дать два продукта: 1-бромпропан и 2-бромпропан. Данные эксперимента показывают, что в основном получается 2-бромпропан.



Для того чтобы объяснить это, нам придется рассмотреть промежуточную частицу – карбокатион.

Присоединение катиона водорода к пропену может привести к

образованию двух карбокатионов: если катион водорода присоединится к первому атому углерода, к атому, который находится на конце цепи, то положительный заряд окажется у второго, т. е. в центре молекулы (1); если присоединится ко второму, то положительный заряд окажется у первого атома (2).

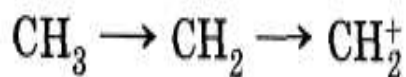


Преимущественное направление реакции будет зависеть от того, какого карбокатиона окажется больше в реакционной среде, что, в свою очередь, определяется устойчивостью карбокатиона. Эксперимент показывает преимущественное образование 2-бромпропана. Это означает, что в большей степени происходит образование карбокатиона (1) с положительным зарядом на центральном атоме.

Большая устойчивость этого карбокатиона объясняется тем, что положительный заряд на центральном атоме углерода компенсируется положительным индуктивным (+I) эффектом двух метильных групп:



суммарный эффект которых выше, чем + I-эффект одной этильной группы:



Закономерности реакций гидрогалогенирования алкенов были изучены известным русским химиком В. В. Марковниковым, учеником А. М. Бутлерова, который, как это уже было сказано выше, сформулировал правило, носящее его имя.

Это правило было установлено эмпирически, т. е. опытным путем. В настоящее время мы можем привести вполне убедительное

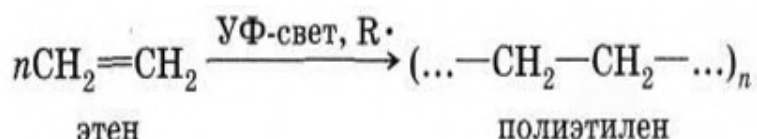
его объяснение.

Интересно, что правилу Марковникова подчиняются и другие реакции электрофильного присоединения, поэтому будет правильно сформулировать его в более общем виде.

В реакциях электрофильного присоединения электрофил (частица с незаполненной орбиталью) присоединяется к более олее - рованному атому углерода, а нуклеофил (частица с неподеленной парой электронов) – к менее гидрированному.

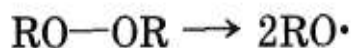
Полимеризация

Особым случаем реакции присоединения является *реакция полимеризации* алкенов и их производных. Эта реакция протекает по механизму свободнорадикального присоединения:

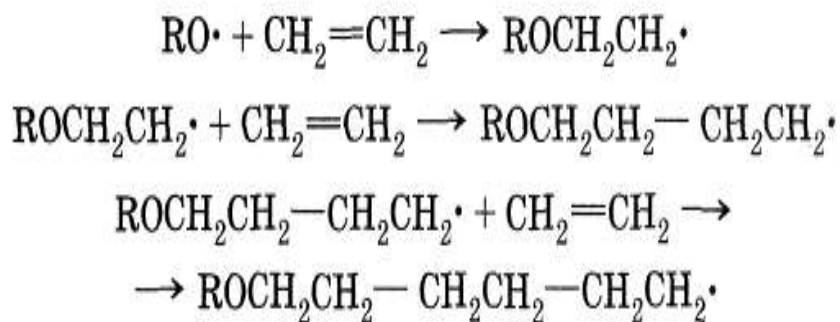


Полимеризацию проводят в присутствии инициаторов – перекисных соединений, которые являются источником свободных радикалов. Перекисными соединениями называют вещества, молекулы которых включают группу –О–О–. Простейшим перекисным соединением является перекись водорода НООН.

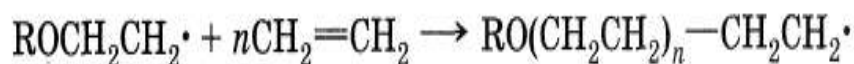
При температуре 100 °С и давлении 100 Мпа происходит гомолиз неустойчивой кислород-кислородной связи и образование радикалов – инициаторов полимеризации:



Под действием радикалов RO происходит инициирование полимеризации, которая развивается как реакция свободнорадикального присоединения:

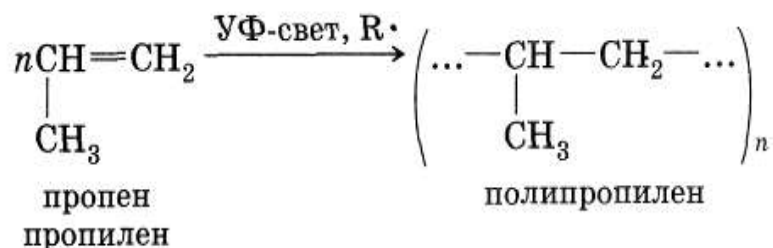


В общем виде реакцию развития цепи можно записать следующим образом:

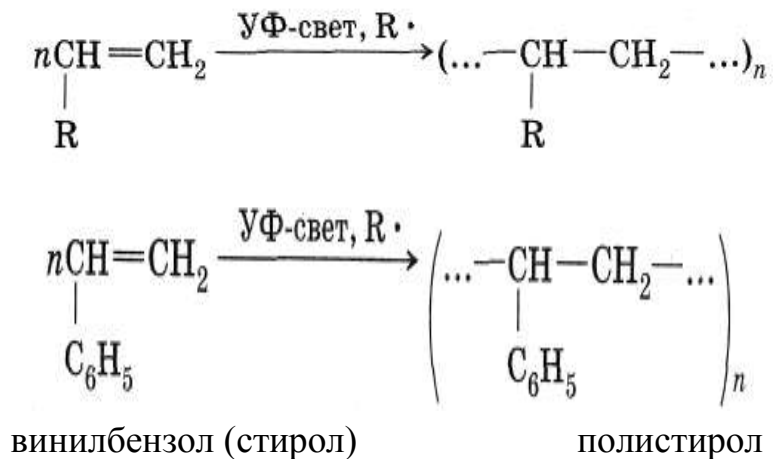


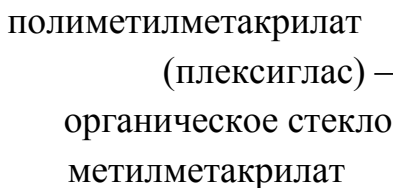
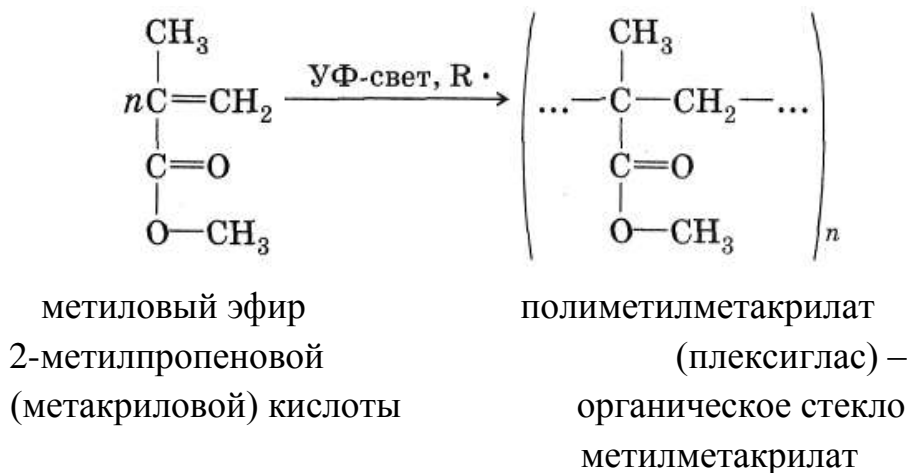
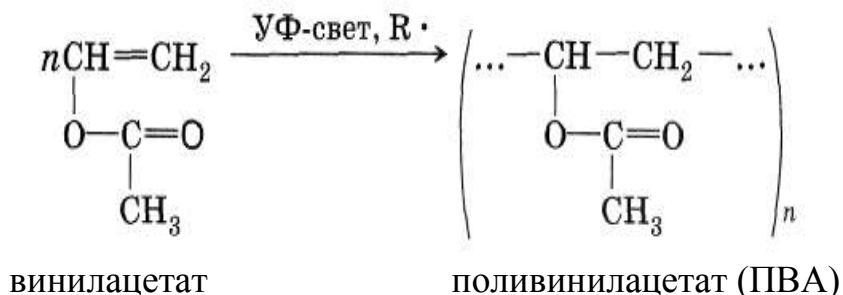
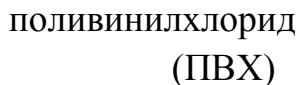
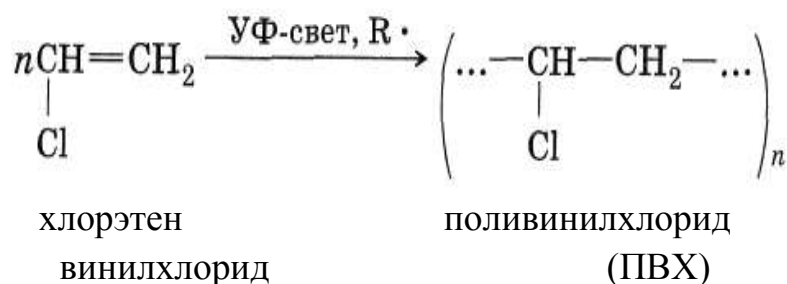
Рост цепи прекращается, когда в реакционной смеси происходит рекомбинация радикалов – полимерной цепи и радикалов RO или ROCH₂CH₂.

При помощи реакции свободнорадикальной полимеризации веществ, содержащих двойную связь, получают большое количество высокомолекулярных соединений:



Применение алкенов с различными заместителями дает возможность синтезировать богатый ассортимент полимерных материалов с широким набором свойств.

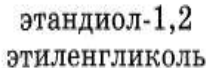




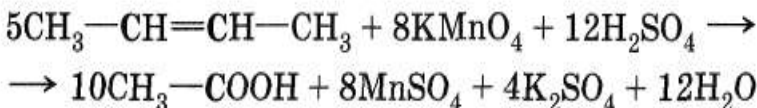
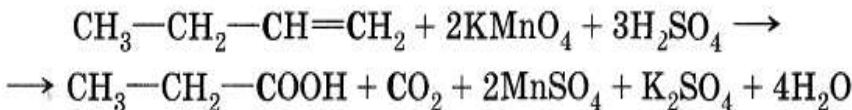
Все эти полимерные соединения находят широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности – промышленности, медицине, используются для изготовления оборудования биохимических лабораторий, некоторые являются полупродуктами для синтеза других высокомолекулярных соединений.

Окисление

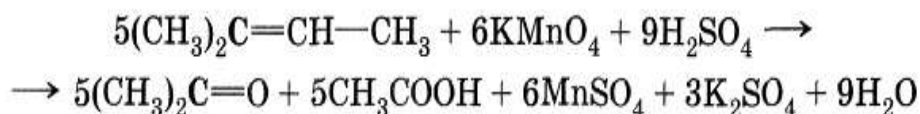
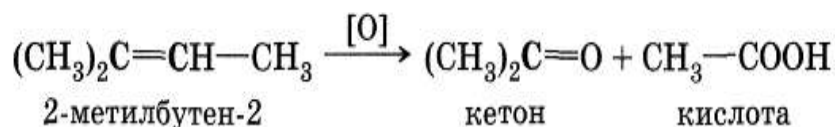
Вы уже знаете, что в нейтральных или слабощелочных растворах происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов):


$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{[\text{O}]} 2\text{CH}_3-\text{COOH}$$

бутен-2 уксусная кислота


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{[\text{O}]} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + [\text{HCOOH}] \xrightarrow{[\text{O}]} \\ \text{бутен-1} \qquad\qquad\qquad \text{пропионовая кислота} \\ \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$


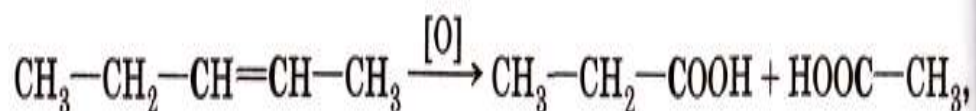
120



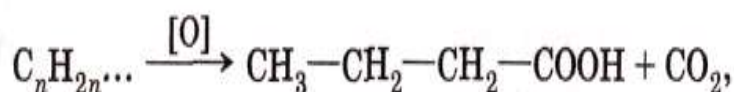
Деструктивное окисление алкенов можно применять для определения их структуры. Так, например, если при окислении некоторого алкена получены уксусная и пропионовая кислоты:



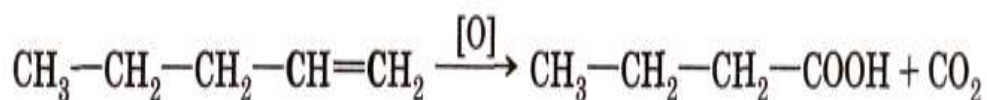
это означает, что окислению подвергся пентен-2:



пентен-2 а если получены масляная (бутановая) кислота и углекислый газ:



то исходный углеводород – пентен-1:



Получение алкенов.

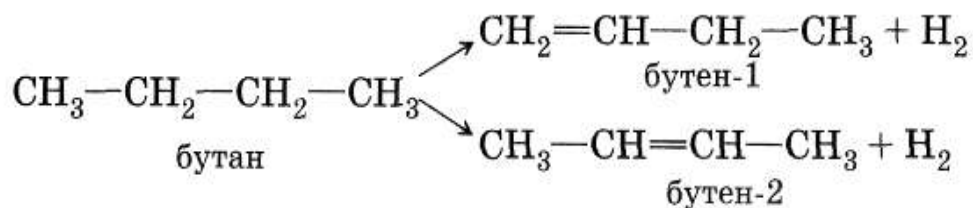
3. . Крекинг нефтепродуктов. В процессе термического крекинга предельных углеводородов наряду с образованием алканов происходит образование алкенов, например:



гексадекан октан октен-2.

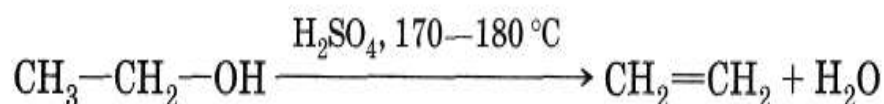
3. . Дегидрирование предельных углеводородов. При пропускании алканов над катализатором (Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃) при высокой температуре (400-600 °С)

происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:



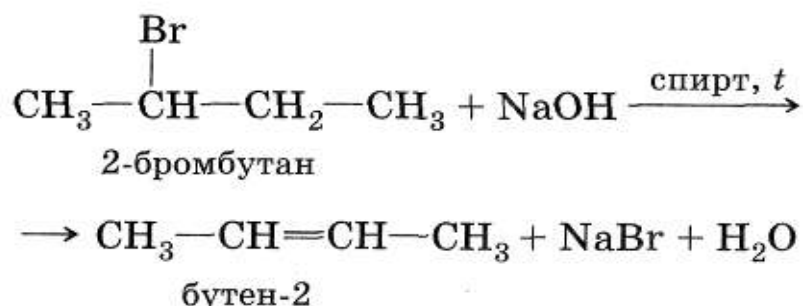
3. . Дегидратация спиртов (отщепление воды).

Воздействие водоотнимающих средств (H_2SO_4 , Al_2O_3) на одноатомные спирты при высокой температуре приводит к отщеплению молекулы воды и образованию двойной связи:



Эту реакцию называют внутримолекулярной дегидратацией (в отличие от межмолекулярной дегидратации, которая приводит к образованию простых эфиров).

3. . Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода). При взаимодействии галогеналкана со щелочью в спиртовом растворе образуется двойная связь в результате отщепления молекулы галогеноводорода.

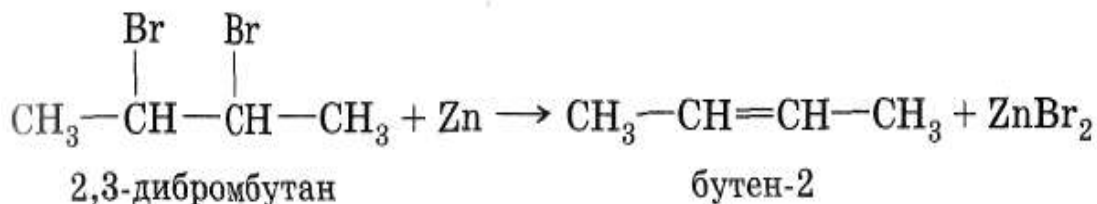


Обратите внимание, что в результате этой реакции образуется преимущественно бутен-2, а не бутен-1, что соответствует **правилу Зайцева**:

При отщеплении галогеноводорода от вторичных и третичных галогеналканов атом водорода отщепляется от наименее

гидрированного атома углерода.

9) **Дегалогенирование.** При действии цинка на дибромпроизводное алкана происходит отщепление атомов галогенов, находящихся при соседних атомах углерода, и образование двойной связи:



Применение. Алкены широко используются в химической промышленности как сырье для получения разнообразных органических веществ и материалов.

Так, например, этен является исходным веществом для производства этанола, этиленгликоля, эпоксидов, дихлорэтана.

Большое количество этена перерабатывается в полиэтилен, который используется для изготовления упаковочной пленки, посуды, труб, электроизоляционных материалов.

Из пропена получают глицерин, ацетон, изопропанол, растворители. Полимеризацией пропена получают полипропилен, который по многим показателям превосходит полиэтилен: имеет более высокую температуру плавления, химическую устойчивость.

В настоящее время из полимеров – аналогов полиэтилена производят волокна, обладающие уникальными свойствами. Так, например, волокно из полипропилена прочнее всех известных синтетических волокон.

Материалы, изготовленные из этих волокон, являются перспективными и находят все большее применение в разных областях человеческой деятельности.

Этилен представляет собой бесцветный газ. Он обладает слабым запахом, немного легче воздуха, плохо растворим в воде, хорошо – в органических растворителях.

Этилен содержится в коксовом газе и в газах крекинга нефти и нефтяных продуктов. Он является, важным сырьем для

органического синтеза и его выделяют из этих газов. В зависимости от практических задач существует несколько видов крекинга нефтяных продуктов, отличающихся условиями проведения. При этом выход газов составляет 7-40 %. При высокотемпературном крекинге (пиролизе), который проводится при температуре около 700 °С, получают газы, наиболее богатые ненасыщенными углеводородами – этиленом, пропиленом и др. Их выход около 40 %. Состав газа высокотемпературного крекинга: водород – 1 %, метан – 27,9 %, этилен – 19,7 %, этан – 16,1 %, пропилен – 18,0 %, бутилены – 5,8 % и др. (Этилена, пропилена и бутиленов – 43 %).

В настоящее время разработаны методы термической переработки тяжелых нефтяных остатков. В некоторых процессах образуются газы, которые содержат до 55 % этилена, пропилена и бутиленов. Высокотемпературному крекингу подвергают также попутные газы нефтяных месторождений.

Разделение газов осуществляется:

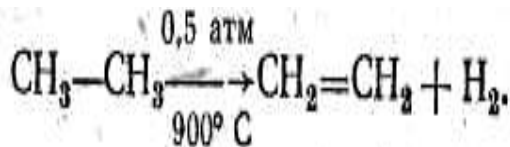
10) низкотемпературной фракционной дистилляцией. Для этого смесь газов охлаждают до температуры от -100 до -120 °С, а затем проводят ректификацию;

11) применением комбинированных методов: адсорбционно-ректификационного или абсорбционно-ректификационного.

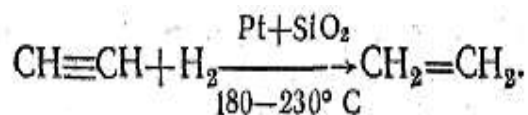
При адсорбционном методе смесь газов охлаждают до температуры от -20 до -30 °С и пропускают через твердый адсорбент (например, активированный уголь). При этом водород и метан проходят, а остальные углеводороды адсорбируются. Затем поглощенные газы подвергают десорбции обработкой адсорбента перегретым паром. Пар конденсируют, а газы охлаждают до температуры от -100 до -120 °С и ректифицируют.

При абсорбционном методе смесь газов охлаждают до -30 °С и пропускают через растворители, в качестве которых применяют бензин, лигроин, керосин и некоторые масла. Газообразные углеводороды тем легче растворяются в жидкостях, чем больше их молекулярная масса. Водород и метан обычно здесь не поглощаются. После абсорбции газы подвергают ректификации.

В промышленности применяют два метода получения этилена: путем дегидрогенизации этана и путем частичной гидрогенизации ацетиленов. По первому методу этан вместе с азотом под давлением 0,5 атм и при температуре около 900 °С пропускают через трубы, изготовленные из специальной хромистой стали. Материал труб служит катализатором:

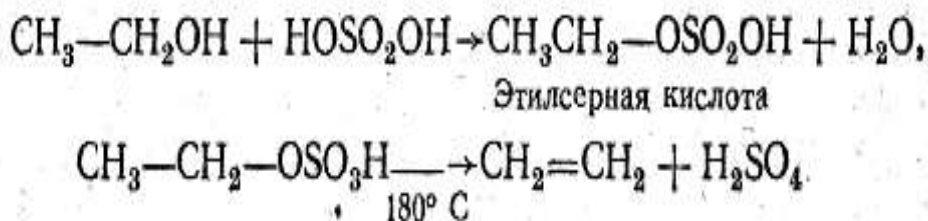


По второму методу частичное присоединение водорода к ацетилену происходит при пропускании смеси ацетиленов и водорода над платиной, осажденной на песке, при температуре 180-230 °С:

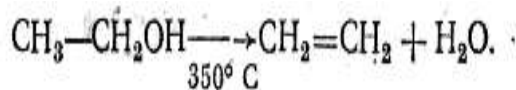


Температура регулируется с помощью орошения катализатора водой.

В лабораторных условиях этилен получают, нагревая этиловый спирт с концентрированной серной кислотой. При обычной температуре происходит образование этилсерной кислоты, которая при температуре 170-180 °С разлагается на этилен и серную кислоту:



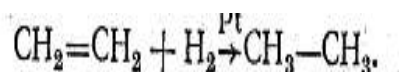
При избытке спирта и температуре 140 °С образуется диэтиловый эфир. Дегидратацию этилового спирта можно провести и каталитически, пропуская пары спирта через трубку, заполненную окисью алюминия Al_2O_3 , при температуре около 350 °С:



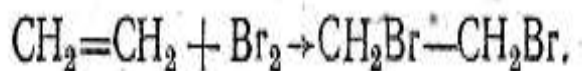
Химические свойства. Этилен способен присоединять в месте

двойной связи различные вещества.

Реакция присоединения водорода к непредельным соединениям называется *гидрогенизацией* или *гидрированием*. Для осуществления гидрогенизации необходимо присутствие катализаторов. В присутствии платины или палладия реакция гидрогенизации протекает даже при комнатной температуре. В присутствии порошкообразного никеля необходим нагрев до температуры 150-200 °С и повышенное давление. При гидрогенизации этилена получается

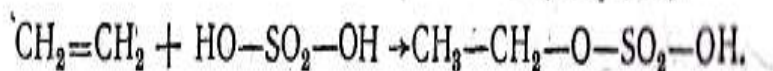


Этилен, как и остальные олефины, при обычных условиях легко присоединяет галогены. При пропускании этилена в жидкий! Бром получается дибромэтан:

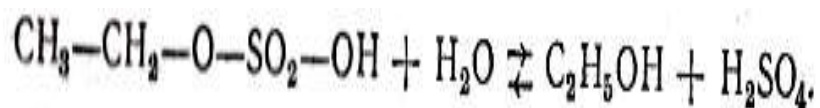


Реакция протекает настолько легко, что дибромэтан образуется при пропускании этилена в бромную воду. Оранжево-красная окраска бромной воды при этом исчезает. Обесцвечивают бромную воду также и другие непредельные соединения, поэтому ее используют как реактив для качественного обнаружения кратной связи.

Гидратация этилена, присоединение серной кислоты и галогенводородов. При пропускании этилена через концентрированную серную кислоту образуется этилсерная кислота. Этот процесс получил название *сульфатирования* этилена (олефинов):



Этилсерная кислота является сложным эфиром серной кислоты и этилового спирта. Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот и спиртов. При взаимодействии этилсерной кислоты с водой получается этиловый спирт и серная кислота:



реакция образования сложного эфира

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации*. Она является равновесной и обратимой. Обратную реакцию называют реакцией *омыления* (гидролиза). Равновесие, которое постепенно устанавливается между реагирующими веществами, зависит от условий (температуры, количества веществ в смеси, действующих реагентов и давления). Гидролиз этилсерной кислоты можно провести или действием водного раствора щелочи (при этом нейтрализуется серная кислота и реакция сдвигается в сторону образования этилового спирта), или нагреванием с водой и отгонкой этилового спирта.

Таким образом, к этилену с помощью серной кислоты присоединяется вода, в результате чего образуется этиловый спирт.

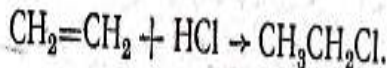
Впервые получение этилового спирта *гидратацией* этилена с помощью серной кислоты осуществил в 1855 г. Французский химик М. Бертло. В 1873 г. Эту реакцию описали и предсказали ее промышленное значение А. М. Бутлеров и студент В. Горяинов. В СССР промышленный сернокислотный метод гидратации этилена был разработан в 1933 г. В промышленности гидролиз этилсерной кислоты проводят перегретым паром. В 1948 г. Промышленностью США была осуществлена прямая гидратация этилена:



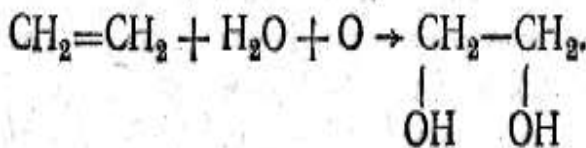
Прямую гидратацию этилена проводят при температуре 290-300 °С и давлении 70-80 атм. В качестве катализатора применяется фосфорная кислота, нанесенная на носитель, в качестве которого используют инфузорную землю и оксиды алюминия, железа и др.

К этилену присоединяются также галогеноводороды. Реакции присоединения галогеноводородов к веществам, содержащим кратные связи, называются *гидрогалогенированием*. Присоединение

хлороводорода называется гидрохлорированием. Гидрохлорирование протекает в присутствии катализаторов, которыми здесь служат хлориды металлов. При гидрохлорировании этилена получается хлористый этил:



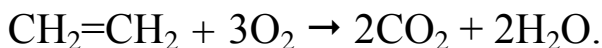
Окисление этилена. Этилен легко, окисляется различными окислителями. Например, при действии водного раствора перманганата калия окисляются его углеродные атомы, соединенные двойной связью. При этом происходит присоединение кислорода и воды по двойной связи – образуется этиленгликоль:



Открыл эту реакцию русский химик Е. Е. Вагнер.

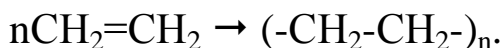
Фиолетовый водный раствор перманганата калия при пропускании этилена сначала обесцвечивается (семивалентный марганец переходит в двухвалентный), а затем буреет вследствие выделения осадка, представляющего собой диоксид марганца. Подобную реакцию дают и другие непредельные соединения, поэтому она может служить качественной реакцией на непредельные связи.

Если содержание этилена в смеси с кислородом превышает 3%, может образоваться взрывчатая смесь. Горение этилена протекает по уравнению



В отличие от метана этилен горит светящимся пламенем. Этилен применяется для получения этилового спирта, дихлорэтана, окиси этилена, полиэтилена и многих других органических продуктов.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена:



Свойства полиэтилена зависят от степени полимеризации (от

его молекулярной массы). В зависимости от условий полимеризации этилена полученный полиэтилен может быть жидкостью ($n = 10-20$, молекулярная масса 200-400), воскообразным ($n = 100-300$, молекулярная масса 2000-6000) или твердым веществом ($n = 1000-2500$, молекулярная масса 20000-40000). Воскообразный полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена в присутствии перекисных соединений (обычно перекиси бензоила) в растворе метилового спирта при давлении 200-300 атм и температуре 110-150 °С. В ГДР такой полиэтилен под названием «Луполен-N» применяют в качестве заменителя воска.

В соответствии с тремя способами промышленного получения твердого полиэтилена различают полиэтилен *высокого, среднего и низкого давления*.

Полиэтилен высокого давления (алкатен) был впервые получен в Англия. В 1941 г. Было начато его промышленное производство. Теперь его получают при давлениях 1000-2000 атм и температуре 200 °С в присутствии небольшого количества (0,01-0,1 %) кислорода как катализатора. Это белое твердое, вещество с температурой размягчения 108-115 °С и молекулярной массой 20000-30000.

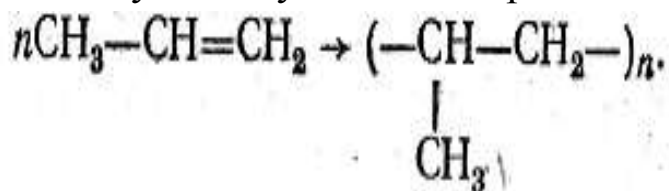
Полиэтилен низкого давления. В 1955 г. Немецкий химик К. Циглер и его сотрудники разработали способ получения полиэтилена с применением в качестве катализатора триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ в смеси с хлоридами некоторых металлов ($TiCl_3$, $TiCl_4$ и др.). Этот катализатор получил название катализатора Циглера. В его присутствии полимеризация этилена протекает в среде углеводородов при нормальном давлении и температуре 20-50 °С. Полученный таким способом полиэтилен представляет собой белый порошок с температурой размягчения 125-138 °С и молекулярной массой 30000-40000. Изделия из него обладают высокими механическими свойствами.

Полиэтилен среднего давления (впервые был получен в США и назван марлекс) производится при давлении 35-70 атм и температуре 120-140 °С в среде углеводородного растворителя и в

присутствии оксидов хрома или ванадия, нанесенных на оксид алюминия или на силикагель. Он представляет собой белый порошок с молекулярной массой 25000-35000 и температурой размягчения 110-125 °С.

Полиэтилен легче воды, не растворяется в воде и спиртах, растворяется в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилол), устойчив к кислотам и щелочам. Полиэтилен идет на изготовление изоляции проводов и кабелей (в смеси с полиизобутиленом), упаковочного материала, различной тары, бутылей, пробок, мешков, посуды, труб, деталей технического назначения и предметов домашнего обихода, игрушек и т. д.

Полипропилен получают путем полимеризации пропилена:



Долгое время не удавалось получить твердый полипропилен. Образовывались лишь маслообразные полимеры с молекулярной массой 400-500. В 1955 г. Итальянский химик Дж. Натта, применив катализатор Циглера ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_3$), получил твердый высокомолекулярный полипропилен (молекулярная масса более 30000).

Исследования показали, что этот полипропилен обладает стереорегулярной (упорядоченной) молекулярной структурой (высокой степени кристалличности), благодаря чему у него оказались лучшие свойства, чем у полимеров с нестереорегулярным строением молекулы (аморфные полимеры).

Установлено, что и другие полимеры, полученные с помощью катализатора Циглера, имеют упорядоченное строение и в связи с этим обладают более высокими температурами размягчения, лучшими механическими показателями; они более устойчивы к действию химических реагентов (растворителей, кислот и щелочей, кислорода и др.). Поэтому изделия из них более прочные, чем из аморфных полимеров.

Полимеризация под влиянием катализатора Циглера носит, по-

видимому, анионный характер. Рост цепи происходит закономерно с монотонным присоединением мономера к растущей полимерной цепи. Такой тип присоединения называют «голова к хвосту».

При катионной полимеризации также могут образовываться стереорегулярные полимеры. Если в стереорегулярном полимере замещающая группа (например, метальная в полипропилене); располагается всегда по одну сторону от макромолекулы и повторение одинаковых участков происходит через два атома углерода, то такая структура полимера называется *изотактической* (от слов *isos* – равный, *taxis* – размещенный в определенном порядке) (рис. 7).

При расположении замещающей группы то с одной, то с другой стороны макромолекулы и повторении одинаковых участков через – четыре атома углерода структуру полимера называют *синдиотактической* (рис. 8).

Беспорядочное размещение алкильных остатков называется *йтактической* структурой полимера.

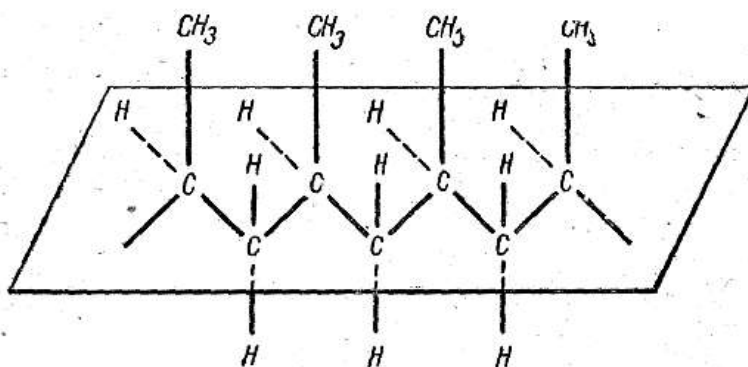


Рис. 7. Изотактическая структура полимера

Полипропилен представляет собой белый порошок с высокой температурой размягчения (167-170 °C). При обычной температуре, полипропилен не растворяется в органических растворителях (только слегка набухает).

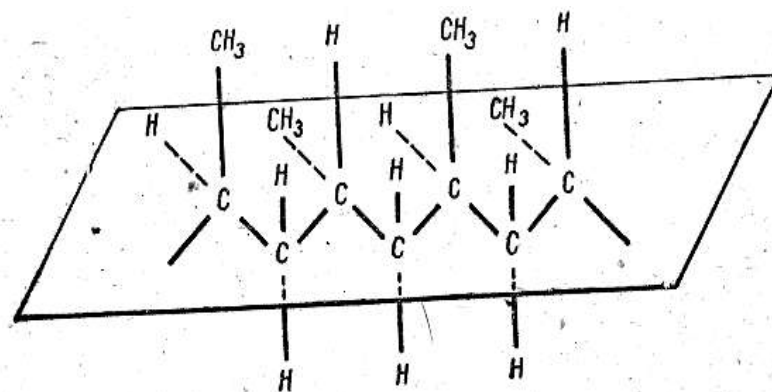
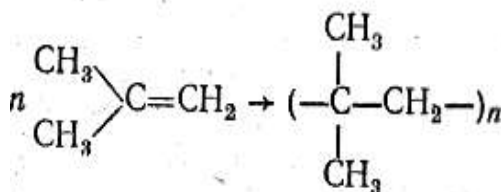


Рис. 8. Синдиотактическая структура полимера

При нагревании выше 80°C он начинает растворяться в ароматических растворителях (бензоле, толуоле и др.). На полипропилен не действуют кислоты и щелочи.

Из полипропилена производят пленку, упаковочный материал, бутылки, пробки, мешки, емкости, трубы, предметы технического и домашнего обихода, лабораторную посуду, игрушки, изоляцию для проводов и кабелей, волокно. Из полипропиленового волокна изготавливают ткани, похожие на шерсть, шелк, хлопок или лев (в зависимости от выделки ткани), сети, канаты и др.

Полиизобутилен получают путем полимеризации изобутилена:



Изобутилен – газ с температурой кипения -7°C . В промышленности его получают из газов крекинга нефтяных продуктов, а также дегидратацией изобутилового спирта.

Для получения полиизобутилена применяют катионную полимеризацию при температуре от -80 до -100°C в присутствии BF_3 , AlCl_3 или SnCl_4 . Реакционную смесь охлаждают жидким этиленом.

Полимеры изобутилена имеют консистенцию от вязких жидкостей до каучукоподобных твердых веществ. Они применяются в различных клеевых составах, для пластификации пластических

масс, получения обкладочных листов и антикоррозионных защитных пленок химической аппаратуры, изоляции проводов и кабелей, в составе различных резиновых смесей, в качестве добавок к смазочным маслам и др.

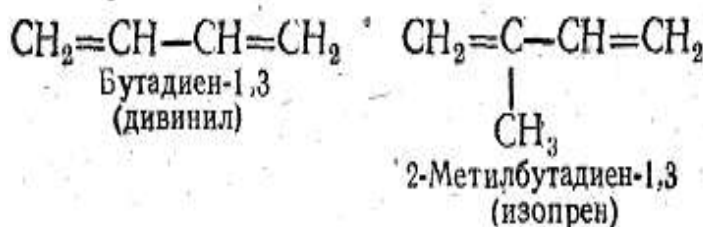
Важнейшее техническое значение имеют продукты совместной полимеризации изобутилена с изопреном и дивинилом. При этом получают каучукоподобные продукты, которые носят название бутилкаучуков. Они применяются для изготовления автомобильных камер.

2.4. Строение и свойства алкадиенов

Диеновые углеводороды (общая формула C_nH_{2n-2}) содержат две кратные связи.

Согласно международной номенклатуре наличие одной двойной (связи в молекуле углеводорода обозначается окончанием *-ен* этан – этен, пропан – пропен), а наличие двух связей – окончанием *-диен*. Поэтому углеводороды с двумя двойными связями называются **диеновыми**. Взаимное расположение двойных связей может быть различным. Из углеводородов с двумя двойными связями наибольшее практическое значение имеют углеводороды с **конъюгированной**, или **сопряженной**, системой двойных связей, т.

е. такие, в молекулах которых двойные связи разделены одной простой связью. Это бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен):



Дивинил представляет собой бесцветный газ, который сжигается при -5°C , а изопрен – бесцветную жидкость, кипящую при 34°C . Все диеновые углеводороды являются непредельными соединениями и для них характерны прежде всего реакции присое-

динения по двойным связям.

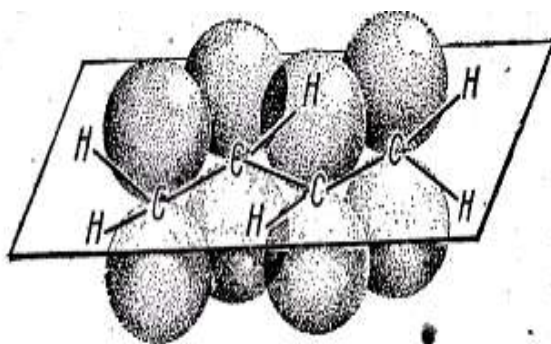
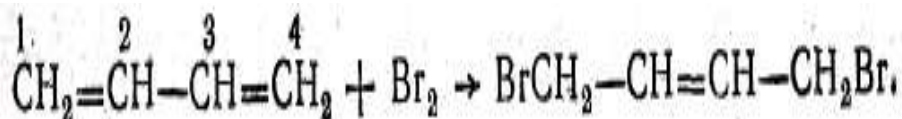
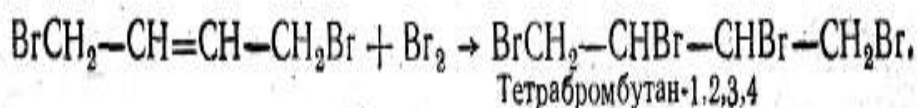


Рис. 9. Расположение π -электронных облаков в молекуле бутадиена-1,3.

Углеводороды с сопряженными двойными связями имеют ряд характерных особенностей. Они обладают большой реакционной способностью, и присоединение происходит к первому и четвертому атомам углерода, при этом между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь:

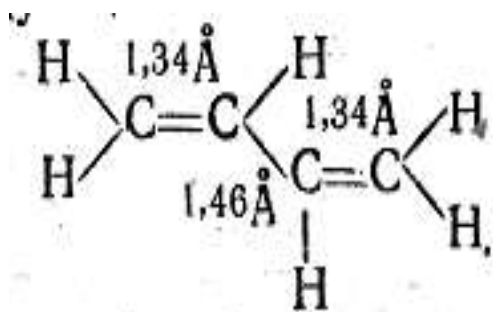


При избытке брома происходит присоединение его по обеим двойным связям:



Природа сопряженных двойных связей

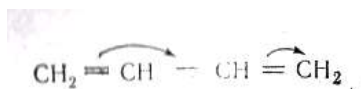
Рентгеноструктурный анализ позволил установить межъядерные расстояния и величины валентных углов. Для бутадиена-1,3 эти величины имеют следующие значения:



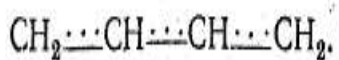
Как видим, длина связи C_2-C_3 меньше, чем длина обычной одинарной связи $C-C$. Результаты квантовомеханических расчетов показывают, что строение углеводородов с сопряженными двойными связями существенно отличается от строения углеводородов с двумя изолированными двойными связями. В бутадиене-1,3 все атомы расположены в одной плоскости, а облака π -электронов размещены перпендикулярно плоскости молекулы. Они взаимодействуют между собой, образуя обобщенное π -электронное облако (рис. 9).

Взаимное влияние π -электронных облаков приводит к заметному изменению длины связи между вторым и третьим атомами углерода бутадиена-1,3. Получается уже не обычная связь с межатомным расстоянием 1,54 Å, а связь, приближающаяся к двойной. Длина этой связи равняется 1,46 Å.

Этот процесс приводит к выравниванию связей и называется **сопряжением**. Сопряжение связей упрощенно можно изобразить следующей схемой:



или пунктиром, подчеркивающим выравнивание связей:

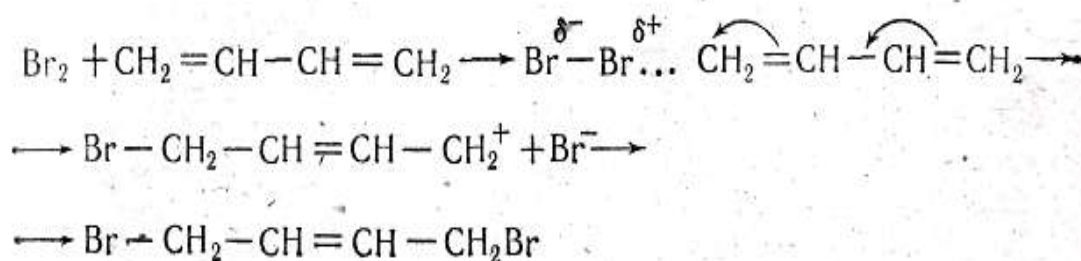


Органические реакции обычно направлены в сторону образования соединений с меньшим запасом энергии. Энергия образования бутадиена-1,3 определена экспериментальным путем. Она оказалась равной 782,5 ккал/моль. Энергия, вычисленная как сумма энергий связей, равна 778,4 ккал/моль. Значит, реальный бута-днп-

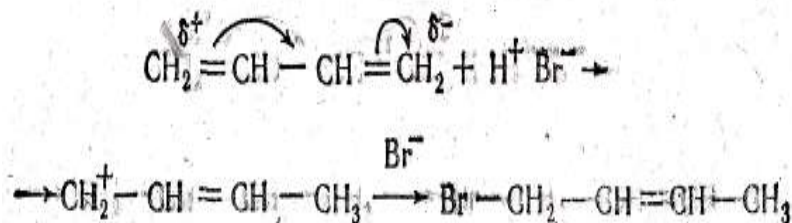
1,3 устойчивее, чем можно было ожидать на основании аддитивной схемы, на 4,1 ккал/моль. В результате сопряжения наблюдается выигрыш энергии, приводящий к стабилизации молекулы. Эта дополнительная энергия называется *энергией сопряжения*.

Как указывалось выше, реагенты, воздействуя на облака π -электронов, вызывают перераспределение электронной плотности и поляризацию молекулы. Этим и объясняются характерные особенности углеводородов с сопряженными двойными связями.

Механизм реакции между бромом и дивинилом можно представить следующим образом. Молекула брома является частично поляризованной. Как и при реакции брома с другими ненасыщенными соединениями, полярная молекула брома вызывает у одного из крайних углеродных атомов в молекуле дивинила увеличение электронной плотности и одновременно поляризацию всей молекулы. К полярной молекуле дивинила вначале присоединяется катион брома, а затем, на второй стадии, к образовавшемуся карбокатиону присоединяется анион брома:



Аналогично к дивинилу присоединяется бромоводород:



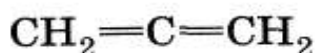
Особенно характерным свойством углеводородов с сопряженной системой двойных связей является их большая склонность к полимеризации, в результате которой образуются *каучукоподобные полимеры*.

Строение и свойства алкадиенов

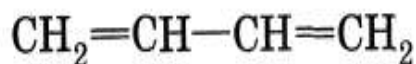
Алкадиены (ацетиленовые) – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n-2} .

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

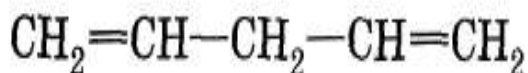
- алкадиены с *кумулярованным* расположением двойных связей



- алкадиены с *сопряженными* двойными связями



- алкадиены с *изолированными* двойными связями



Эти три вида алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Центральный атом углерода (атом, образующий две двойные связи) в алкадиенах с кумулированными связями находится в состоянии sp -гибридизации. Он образует две σ -связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π -связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях. π -Связи образуются за счет негибридизованных p -орбиталей каждого атома углерода.

Свойства алкадиенов с изолированными двойными связями практически ничем не отличаются от свойств алкенов, разве что алкадиены вступают в соответствующие реакции в две ступени. Атомы углерода, образующие двойные связи, находятся в sp^2 -гибридизации.

Свойства алкадиенов с сопряженными связями весьма специфичны, так как сопряженные π -связи существенно влияют друг на друга.

p -Орбитали, образующие сопряженные π -связи, фактически составляют единую систему (ее называют π -системой), так как p -

орбитали соседних π -связей частично перекрываются (рис. 10).

Длины двойных связей (1 и 3) составляют 0,137 нм (двойная связь в алкенах – 0,132 нм), а одинарной (2) – 0,146 нм (0,154 нм у алканов). Таким образом, можно считать, что кратность связей 1 и 3 несколько меньше двух, а связи 2 больше единицы.

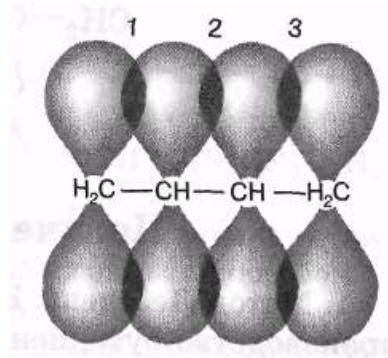
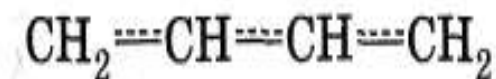


Рис. 10. Образование системы сопряженных π -связей в бутадиене-1,3

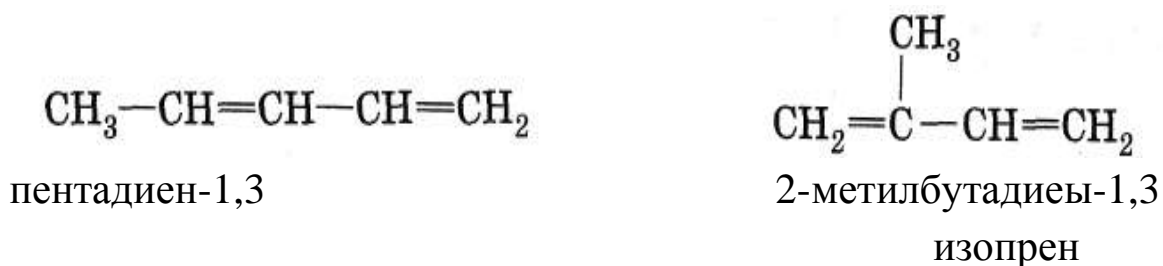
Иногда алкадиены с сопряженными связями изображают следующим образом:



Изомерия и номенклатура. Для алкадиенов характерна как структурная изомерия, так и цис-транс-изомерия.

Структурная изомерия:

- *изомерия углеродного скелета:*



- *изомерия положения кратных связей:*



Цис-транс-изомерия (пространственная или геометрическая),

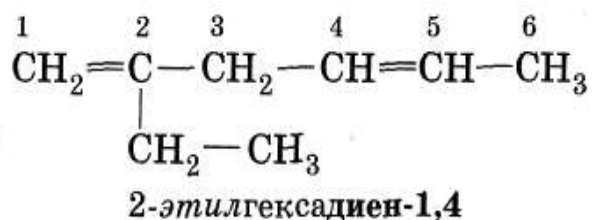
например:



Алкадиены изомерны соединениям классов алкинов и циклоалкенов.

При формировании названия алкадиена указывают номера двойных связей. Главная цепь должна обязательно содержать обе кратные связи.

Например:

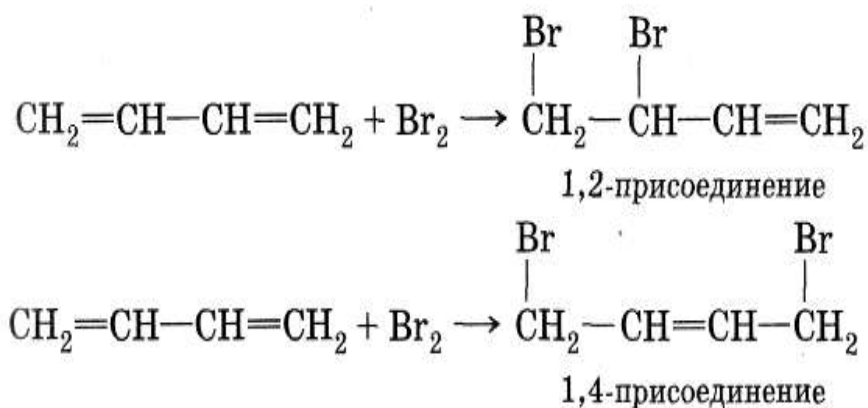


Физические свойства. В обычных условиях пропADIEN-1,2, бутадиен-1,3 – газы, 2-метилбутадиен-1,3 – летучая жидкость. Алкадиены с изолированными двойными связями (простейший из них – пентадиен-1,4) – жидкости. Высшие диены – твердые вещества.

Химические свойства. Напомним, что свойства алкадиенов с изолированными двойными связями мало отличаются от свойств алкенов. Алкадиены с сопряженными связями обладают некоторыми особенностями.

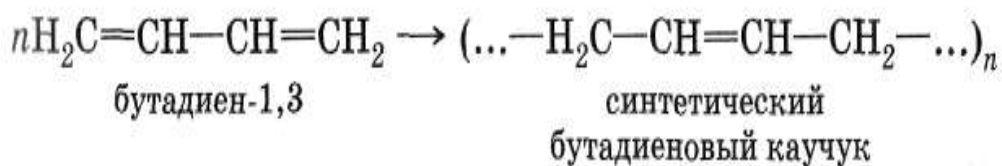
3. . Реакции присоединения. Алкадиены способны присоединять водород, галогены, галогеноводороды.

Особенностью присоединения к алкадиенам с сопряженными двойными связями является способность присоединять молекулы как в положения 1 и 2 (1,2-присоединение), так и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение):



Соотношение продуктов зависит от условий и способа проведения соответствующих реакций.

3. . Реакции полимеризации. Важнейшим свойством диенов является способность полимеризоваться под воздействием ионов или свободных радикалов. Полимеризация этих соединений является основой получения синтетических каучуков.



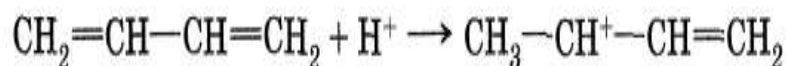
Обратите внимание на то, что полимеризация сопряженных диенов протекает как 1,4-присоединение.

В этом случае двойная связь оказывается центральной в элементарном звене, а элементарное звено, в свою очередь, может принимать как цис-, так и транс-конфигурацию:

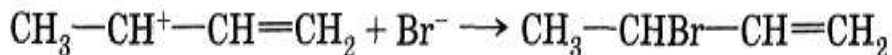


Рассмотрим причины, по которым в случае алкадиенов с сопряженными двойными связями возможно 1,4-присоединение на примере реакции гидробромирования (присоединения HBr).

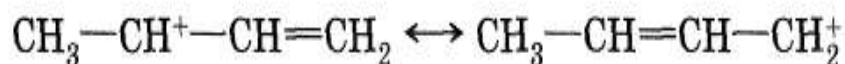
Эта реакция протекает по механизму электрофильного присоединения и начинается с присоединения электрофильной частицы, катиона водорода, к молекуле алкадиена:



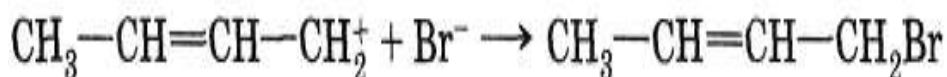
Присоединение к этому карбокатиону иона Br приведет к продукту 1,2-присоединения:



Положительный заряд на атоме углерода означает наличие незаполненной р-орбитали, которая может перекрываться с π -связью, перетягивая к себе электронную плотность. В результате этого происходит перемещение двойной связи в центр молекулы, а положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода:



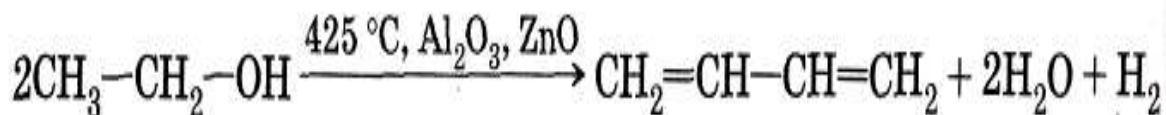
Обратите внимание на то, что мы встретились со случаем, когда одна и та же частица описывается двумя различными структурами, отличающимися друг от друга распределением электронной плотности. Присоединение аниона брома ко второму карбокатиону приведет к продукту 1,4-присоединения:



Получение.

3. . Метод Лебедева. В 1932 г. В нашей стране было налажено производство бутадиена из этилового спирта методом, разработанным С. В. Лебедевым.

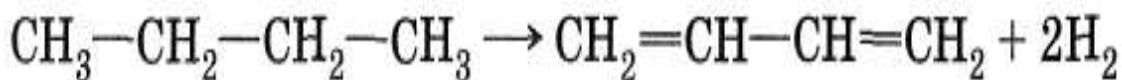
В основе метода лежит реакция



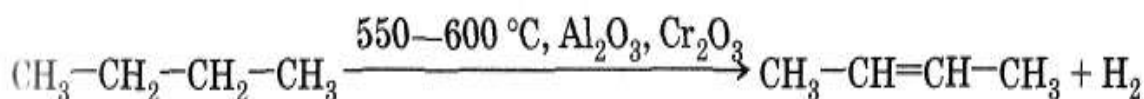
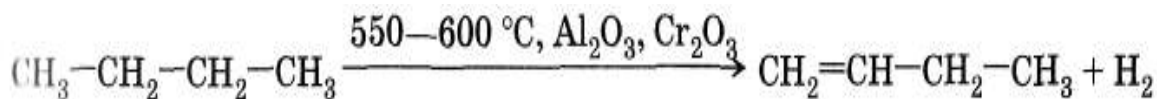
Этиловый спирт одновременно претерпевает и дегидратацию, и дегидрирование.

3. . Способ дегидрирования. Одним из самых распространенных способов получения бутадиена-1,3

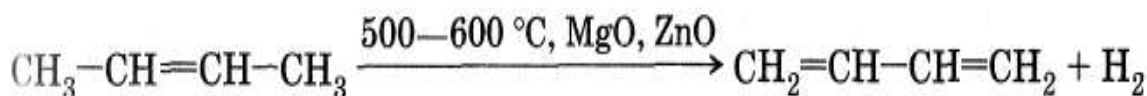
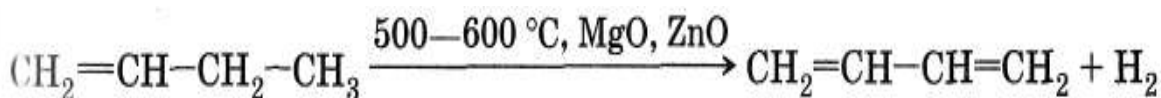
является двухстадийное каталитическое дегидрирование н-бутана:



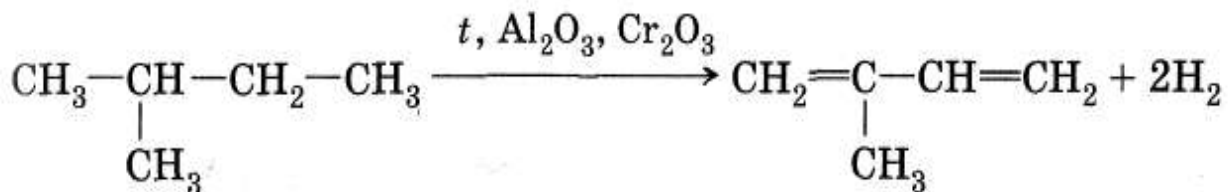
На первой стадии этого процесса образуется как бутен-1, так и бутен-2.



Образовавшиеся изомерные бутены подвергают дальнейшей обработке:

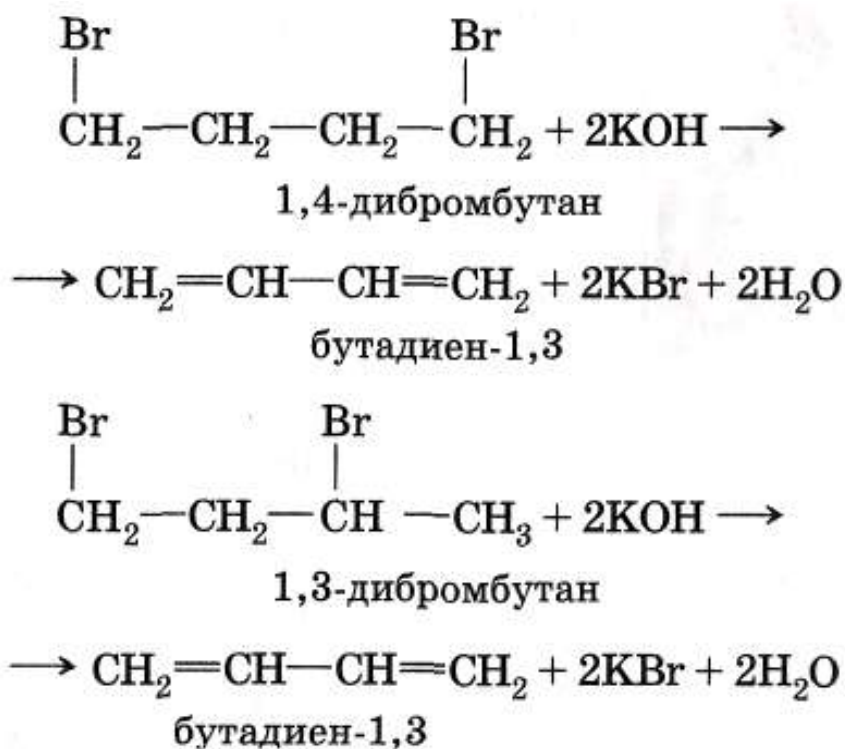


Не менее важное, чем бутадиен-1,3, другое соединение – изопрен (2-метилбутадиен-1,3) получают аналогичным способом – дегидрированием 2-метилбутана:



3. . Способ дегидрогалогенирования. Для получения алкадиенов можно применять стандартный способ создания кратных связей – дегидрогалогенирование, известное вам еще по теме «Алкены».

При действии на дибромалканы спиртового раствора щелочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода и образование двух двойных связей:



Существенным является расположение галогенов в молекуле дига-логенида. Так, например, в случае 2,3-дибромбутана или 2,2-ди-бромпропана образуются соответствующие алкины (см. «Алкины»).

Каучук может быть натуральным (природным) и синтетическим. Колоссальные количества каучука потребляют автомобильная, авиационная, тракторная, электротехническая и ряд других отраслей промышленности.

Натуральный каучук получают из латекса – млечного сока некоторых тропических растений, преимущественно гевеи, родиной которой является Бразилия.

Латекс представляет собой водную дисперсию каучука. При прибавлении небольшого количества уксусной кислоты каучук свертывается и отделяется от жидкости. Выделенный таким образом каучук вальцуют, просушивают и коптят для предохранения от плесневения и порчи.

Каучук хорошо растворяется в некоторых органических растворителях: бензоле, бензине, сероуглероде. При низкой температуре он становится хрупким, а при нагревании – липким.

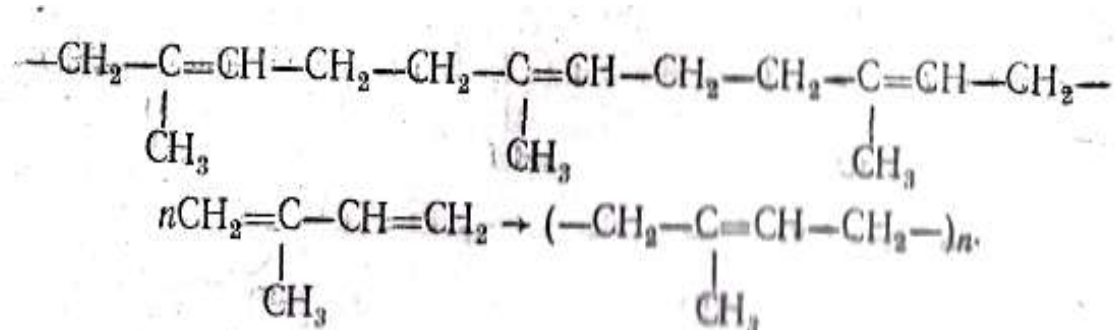
Для улучшения механических, и химических, свойств; каучука его **вулканизируют**, превращая в резину.

Вулканизация может быть горячей ила холодной. При горячей вулканизации, каучук нагревают с. Серой, при холодной – непродолжительное время обрабатывают раствором, серы в сероуглероде или хлористой сере. Каучук с большим содержанием серы (до 32 %) является твердым веществом и называется **эбонитом**. Из эбонита производят детали электротехнического назначения.

Обычно для изготовления резиновых изделий их сначала формуют из смеси каучука, серы, наполнителей, (сажи, мела, глины) и ускорителей вулканизации, а затем подвергают горячей вулканизации. В качестве ускорителей вулканизации, применяют некоторые органические вещества, например меркаптаны.

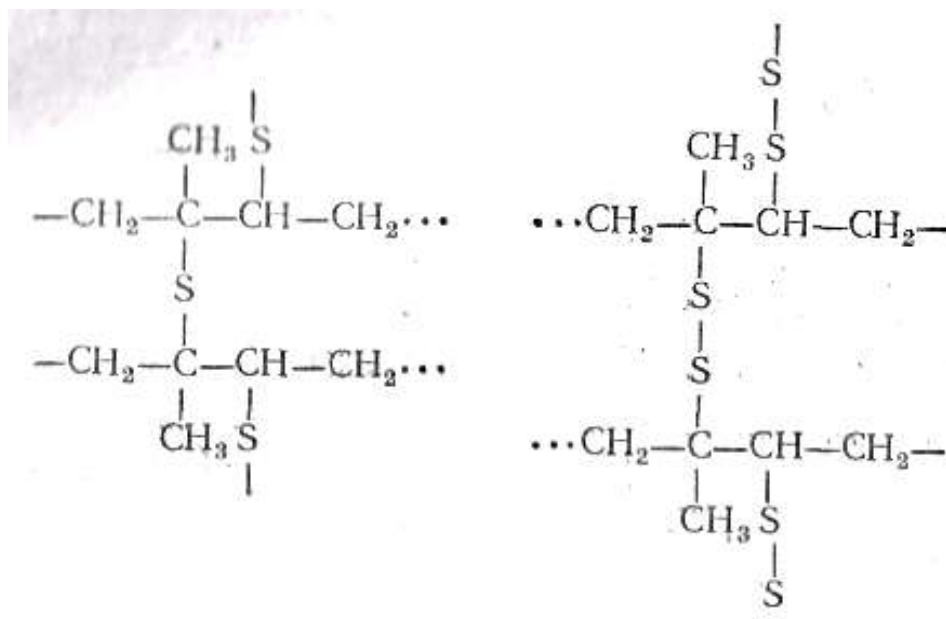
При производстве плащей ткань пропитывают каучуком, а затем проводят холодную вулканизацию. Холодная вулканизация применяется в производстве различных тонких и мелких изделий (перчатки, тонкие трубки, прорезиненные ткани и др.).

Натуральный каучук является полимером изопрена. Это высокомолекулярный непредельный углеводород элементарного состава $(C_5H_8)_n$, где n равно в среднем 2500. Молекулярная масса природного каучука колеблется в пределах 150 000-500 000. При образовании молекул каучука изопрен полимеризуется в длинные цепи следующего строения:

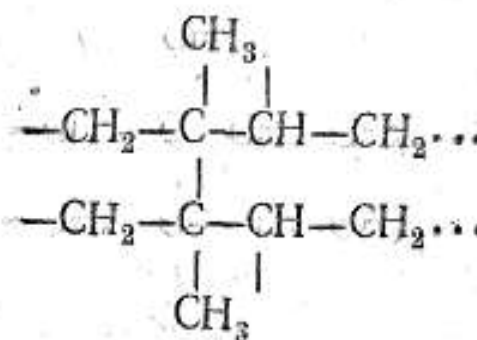


При вулканизации сера химически связывается с каучуком. Сущность процессов вулканизации заключается в образовании новых поперечных связей между полимерными копиями. Происходит сшивка молекул каучука атомами серы. Эти поперечные связи

(мостики) состоят из одного или двух атомов серы и возникают большей частью за счет присоединения серы к полимеру в месте двойных связей:



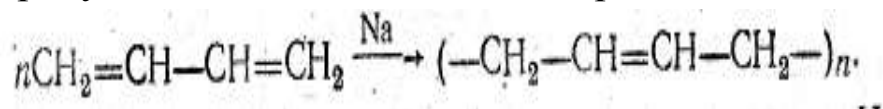
Вулканизацию каучука вызывают также вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы. При этом также происходит сшивка молекул каучука в результате образования поперечных связей:



Химический состав и физико-химические свойства синтетических каучуков разнообразны и значительно отличаются от свойств натурального каучука.

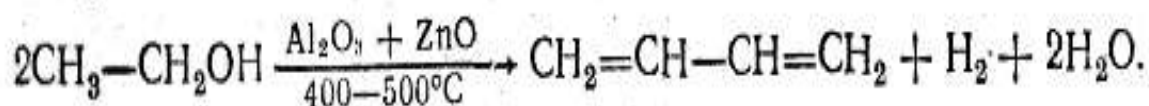
Разработаны способы получения различных видов каучука. В настоящее время вырабатываются каучуки общего назначения (для различных видов резиновой продукции) и каучука специального назначения (морозостойкие, масло- и бензостойкие и др.). Обычно каучуки классифицируют по названию мономеров, используемых для их получения.

Натрийбутадиеновый каучук СКВ получают в результате полимеризации бутадиена при температуре около 60 °С, давлении 7-6 атм в присутствии металлического натрия:

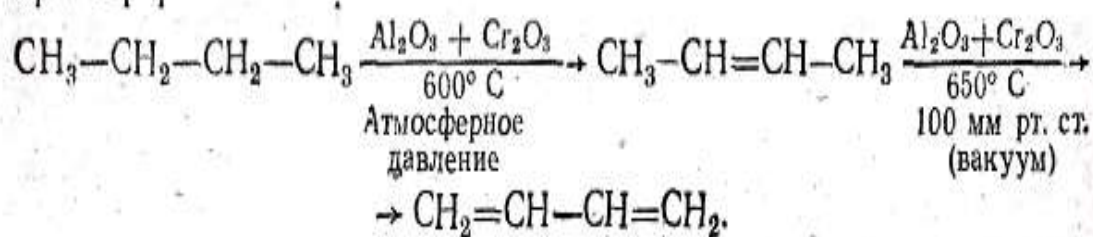


СКВ принадлежит к каучукам общего назначения. Из него изготавливают шины, технические изделия, резиновую обувь, изоляцию для проводов и др.

Натрийбутадиеновый каучук является одним из первых синтетических каучуков. Русский ученый С. В. Лебедев разработал промышленный синтез бутадиена из спирта и предложил метод его полимеризации. По способу С. В. Лебедева бутадиен получают, пропуская пары этилового спирта над смесью оксида алюминия и оксида цинка (3 : 1) при температуре 400-500 °С:

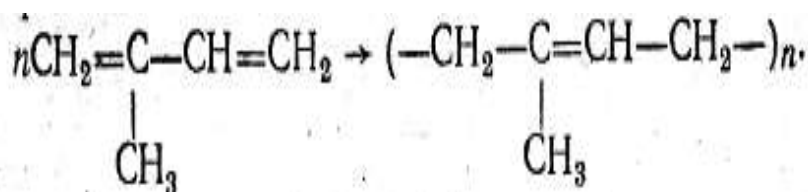


В промышленности бутадиен получают путем дегидрирования нормального бутана, который выделяется из газов, образующихся при переработке нефти:



В настоящее время СКВ теряет свое значение, уступая натуральному и другим видам каучука. Разработан способ синтеза стереорегулярного бутадиенового каучука. Он отличается от СКВ лучшими свойствами: большой эластичностью, износостойкостью, значительно лучшей морозостойкостью и др.

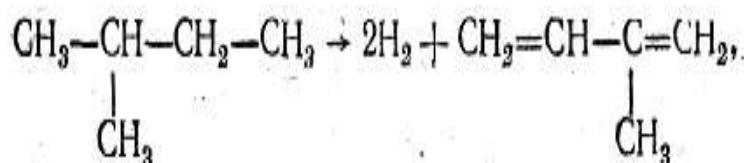
Изопреновый каучук получают путем полимеризации изопрена:



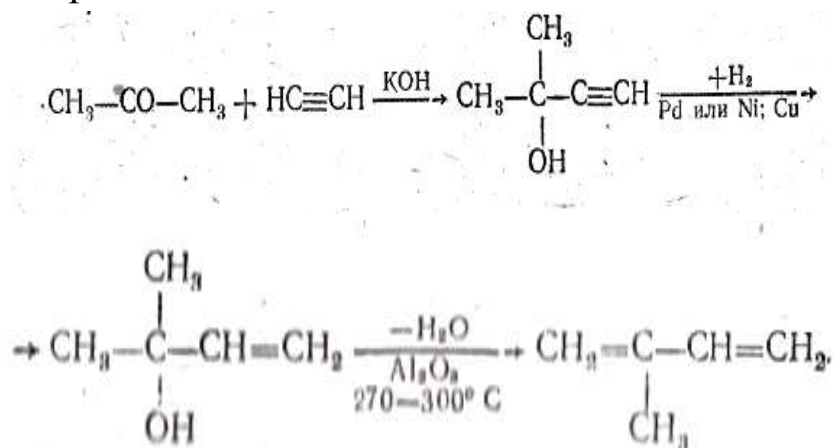
При применении катализатора типа катализатора Циглера получается стереорегулярный изопреновый каучук СКИ-3, практически идентичный натуральному каучуку, В основном СКИ-3. Применяется для производства шин. Впервые изопрен был получен при сухой перегонке натурального каучука.

Промышленное производство изопрена осуществляется:

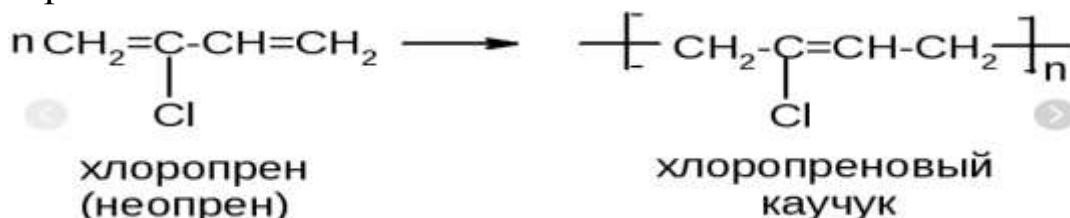
3. . путем дегидрогенизации изопрена:



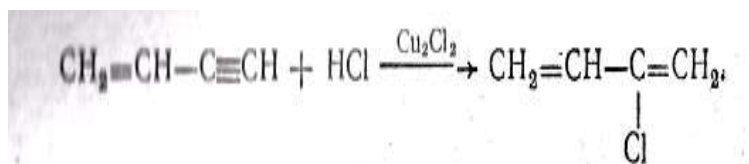
2) из ацетилена и ацетона по методу А. Е. Фаворского. Реакция происходит в три стадии:



Хлоропреновый каучук получают полимеризацией хлоропрена:



Хлоропрен представляет собой жидкость с температурой кипения 59 °С. Он образуется в результате присоединения хлороводорода к винилацетилену в присутствии хлорида меди:



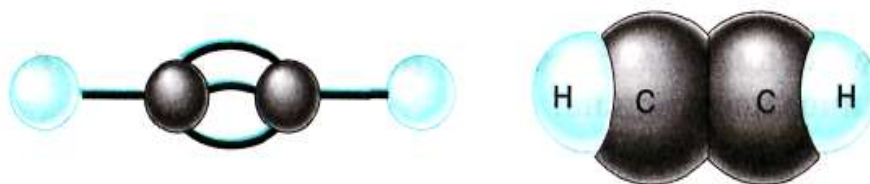
Хлоропреновый каучук обладает высокой устойчивостью к действию света, масел и растворителей, поэтому его применяют для производства различных деталей машин и аппаратов.

Промышленностью производится ряд других видов каучука, например бутилкаучук, бутадиенстирольный каучук, бутадиен-нитрильный каучук, фторсодержащие, полисилоксановые и другие каучуки, имеющие как общее, так и специальное назначение.

2.5. Строение и свойства алкинов

Алкины (ацетиленовые) – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну тройную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Атомы углерода, между которыми образована тройная связь, находятся в состоянии sp -гибридизации. Это означает, что в гибридизации участвует одна s - и одна p -орбиталь, а две p -орбитали остаются негибридизованными. Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ -связи, а за счет негибридизованных p -орбиталей соседних атомов углерода образуются две π -связи. Таким образом, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -связей.



Модели молекулы этина (ацетилена)

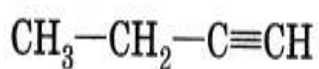
Все гибридные орбитали атомов, между которыми образована тройная связь, а также заместители при них (в случае этина – атомы

водорода) лежат на одной прямой, а плоскости π -связей перпендикулярны друг другу.

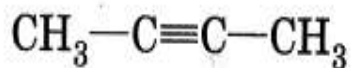
Тройная углерод-углеродная связь с длиной 0,120 нм короче двойной, энергия тройной связи больше, т. е. она является более прочной.

Гомологический ряд этина. Неразветвленные алкины составляют гомологический ряд этина (ацетилена): C_2H_2 – этин, C_3H_4 – пропин, C_4H_6 – бутин, C_5H_8 – пентин, C_6H_{10} – гексин и т. д.

Изомерия и номенклатура. Для алкинов, так же как и для алкенов, характерна структурная изомерия: изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. Простейший алкин, для которого характерны структурные изомеры положения кратной связи класса алкинов, – это бутин:

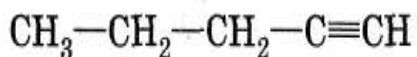


бутин-1

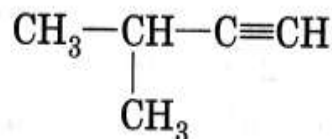


бутин-2

Изомерия углеродного скелета у алкинов возможна, начиная с пентина:



пентин-1

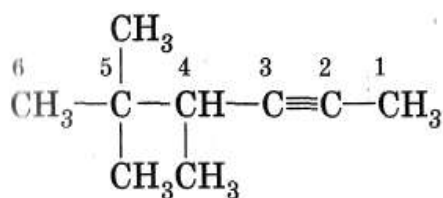


3-метилбутин-1

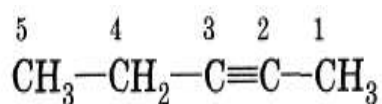
Так как тройная связь предполагает линейное строение углеродной цепи, геометрическая (*цис-транс*-) изомерия в случае алкинов невозможна.

Наличие тройной связи в молекулах углеводородов этого класса отражается суффиксом –ин, а ее положение в цепи – номером атома углерода.

Например:

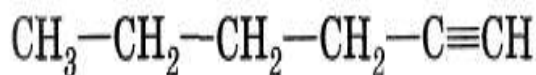


4,5,5-триметилгексин-2

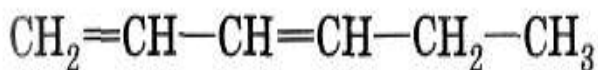


пентин-2

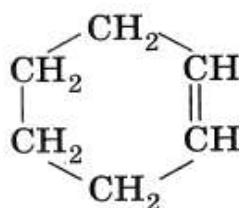
Алкинам изомерны соединения некоторых других классов. Так, химическую формулу C_6H_{10} имеют гексин (алкин), гексадиен (алкадиен) и циклогексен (циклоалкен):



гексин-1



гексадиен-1,3



циклогексен

Физические свойства. Температуры кипения и плавления алкинов, так же как и алкенов, закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

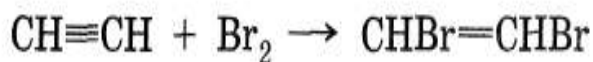
Алкины имеют специфический запах. Они лучше растворяются в воде, чем алканы и алкены.

Химические свойства

Реакции присоединения

Алкины относятся к непредельным соединениям и вступают в реакции присоединения. В основном это реакции *электро-фильного присоединения*.

3. . **Галогенирование (присоединение молекулы галогена).** Алкин способен присоединить две молекулы галогена (хлора, брома).

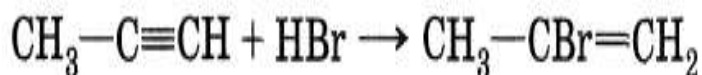


1,2-дибромэтен-1

1,2,2-тетрабромэтан

3. . **Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода).**

Реакция присоединения галогеноводорода, протекающая по электрофильному механизму, также идет в две стадии, причем на обеих стадиях выполняется правило Марковникова:

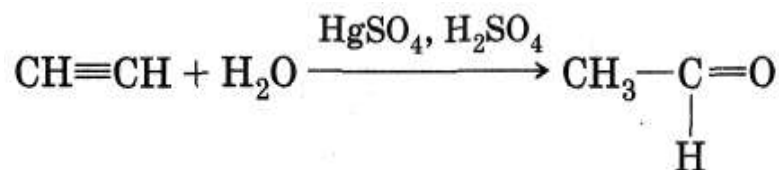


2-бромпропен

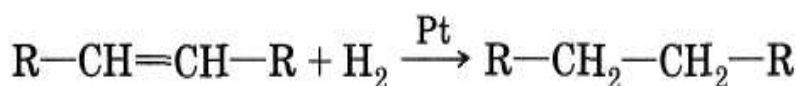
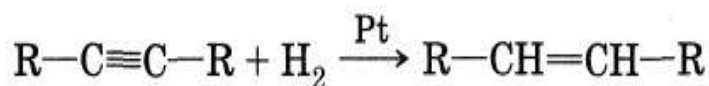


2,2-дибромпропан

3. **Гидратация (присоединение воды).** Большое значение для промышленного синтеза кетонов и альдегидов имеет реакция присоединения воды (гидратация), которую называют реакцией Кучерова:



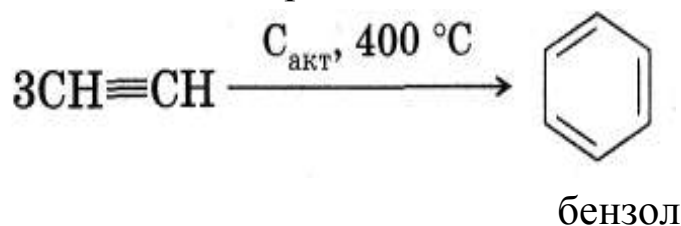
4. **Гидрирование алкинов.** Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni):



Так как тройная связь содержит две реакционноспособные π -связи, алкины присоединяют водород в две ступени.

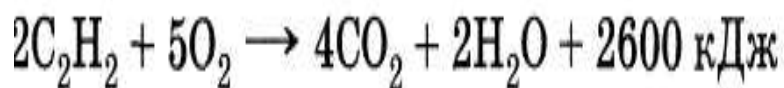
Тримеризация

При пропускании этина над активированным углем образуется смесь продуктов, одним из которых является бензол:



Окисление алкинов

Этин (ацетилен) горит в кислороде с выделением очень большого количества теплоты:



На этой реакции основано действие кислород-ацетиленовой горелки, пламя которой имеет очень высокую температуру (более 3000 °С), что позволяет использовать ее для резки и сварки металлов.

На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем, так как содержание углерода в его молекуле выше, чем в молекулах этана и этена.

Алкины, как и алкены, обесцвечивают подкисленные растворы перманганата калия, при этом происходит разрушение кратной связи.

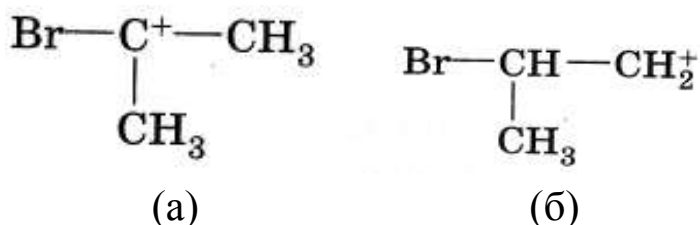
Механизм реакций электрофильного присоединения к алкинам

Давайте рассмотрим, почему бромоводород присоединяется к алкинам в соответствии с правилом Марковникова.

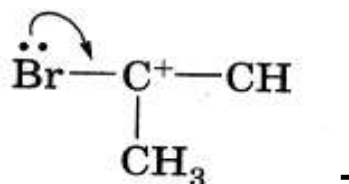
Предпочтительное присоединение катиона водорода (электрофильной частицы) к более гидрированному атому углерода определяется большей устойчивостью катиона $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}^+ = \text{CH}_2$, стабилизированного положительным индуктивным эффектом метильной группы, по сравнению с карбокатионом $\text{CH}_3\text{-CH=CH}^+$, в котором

донорное влияние метильной группы на углерод с положительным зарядом ослаблено.

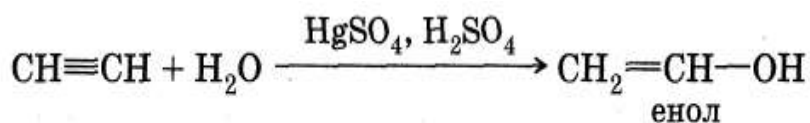
Для того чтобы определить направление присоединения второй молекулы бромоводорода, надо сравнить устойчивость следующих карбокатионов:



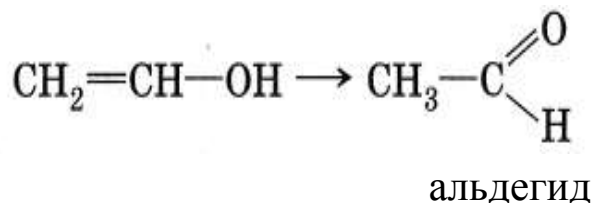
Частица (а) оказывается более устойчивой, так как атом брома обладает положительным мезомерным эффектом (орбиталь с неподеленной электронной парой брома перекрывается с незаполненной орбиталью атома углерода), который может проявиться только в том случае, если атом брома присоединен непосредственно к атому углерода, обладающему незаполненной орбиталью, т. е. несущему положительный заряд:



Гидратация (присоединение воды). Вода присоединяется к ацетилену в присутствии солей двухвалентной ртути в кислой среде с образованием непредельного спирта – енола.

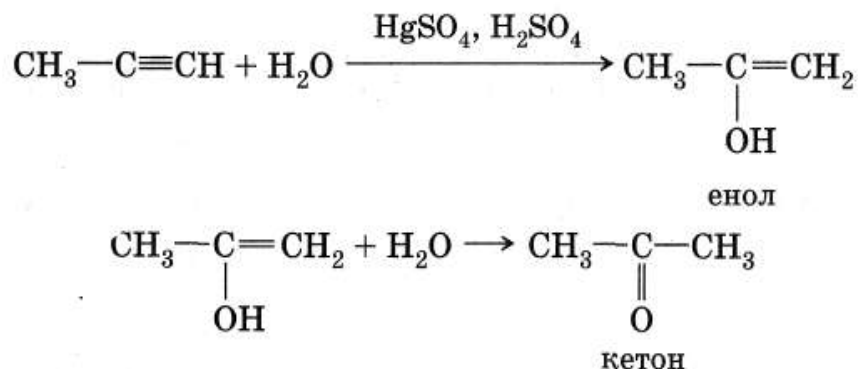


Получившийся енол немедленно превращается в альдегид:



Явление взаимопревращения енолов и альдегидов (енолов и кетонов) называется *кето-енольной таутомерией*.

Только при гидратации этина образуется альдегид. В случае алкинов с более длинной цепью в соответствии с правилом Марковникова будет происходить образование енола с гидроксигруппой при менее гидрированном атоме углерода (водород присоединяется к крайнему атому углеродной цепи). Такие енолы превращаются в кетоны:

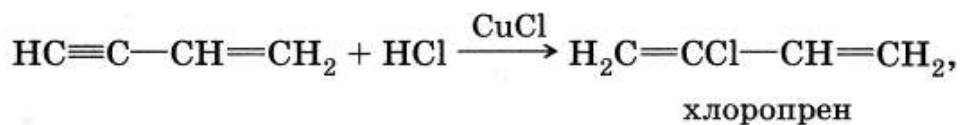


Димеризация

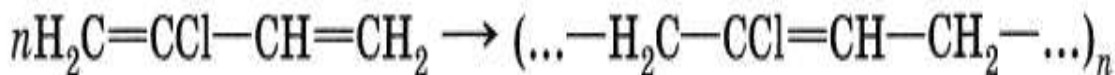
Помимо тримеризации ацетилена, возможна его димеризация. Под действием солей одновалентной меди образуется винилацетилен.



Это вещество используется для получения хлоропрена:



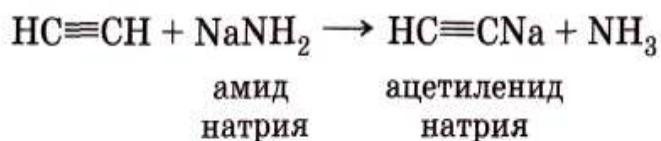
полимеризацией которого получают хлоропреновый каучук:



Взаимодействие с основаниями

При взаимодействии с сильными основаниями (например, амидом натрия) алкины, содержащие тройную связь на конце

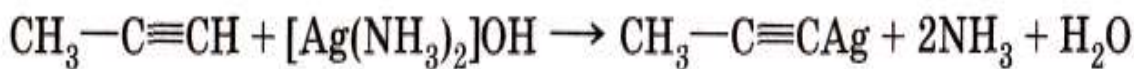
молекулы (т. е. атом водорода, присоединенный к атому углерода в sp -гибридизации), теряют катион водорода и образуют соли – ацетилениды:



Таким образом, можно сказать, что алкины проявляют свойства кислоты.

Неподеленная электронная пара, находящаяся на гибридной орбитали атома углерода в состоянии sp -гибридизации, лучше удерживается ядром, чем в случае sp^3 -гибридизации, что приводит к более высокой кислотности алкинов.

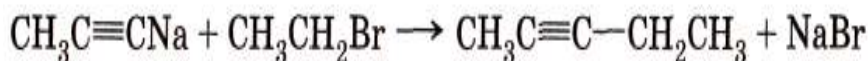
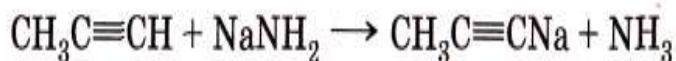
Способность атома водорода, находящегося при тройной связи, замещаться на металл применяют для отделения алкинов с тройной связью на конце молекулы от всех остальных алкинов:



Смесь алкинов пропускают через аммиачный раствор оксида серебра. Образовавшаяся соль выпадает в осадок. Ее отфильтровывают и разлагают кислотой.

Следует отметить, что полученная соль серебра и подобные ей соединения меди взрывоопасны.

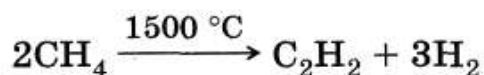
Способность ацетиленидов реагировать с галогенопроизводными используют для синтеза соединений, содержащих тройную связь:



Получение

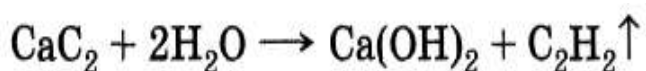
3. . Метановый способ. Нагревание метана до температуры

1500 °С приводит к образованию ацетилена. Эта реакция эндотермична. При высокой температуре происходит смещение равновесия в сторону образования ацетилена:

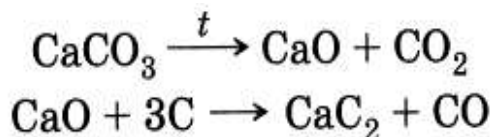


Продукты (газовую смесь) необходимо быстро охладить, чтобы предотвратить разложение образовавшегося ацетилена.

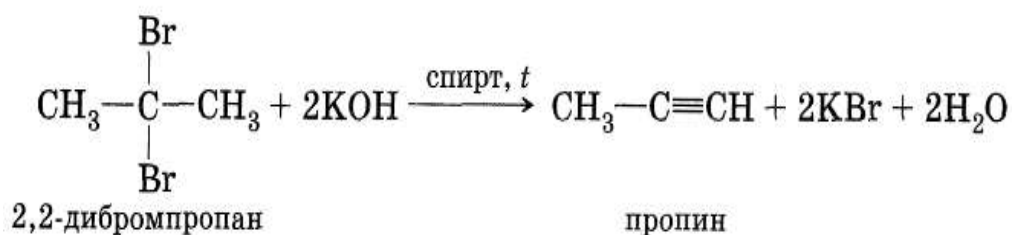
3. . Карбидный способ. Давно известным и достаточно удобным способом получения этина является гидролиз (обменное взаимодействие веществ с водой) некоторых карбидов, например гидролиз карбида кальция:

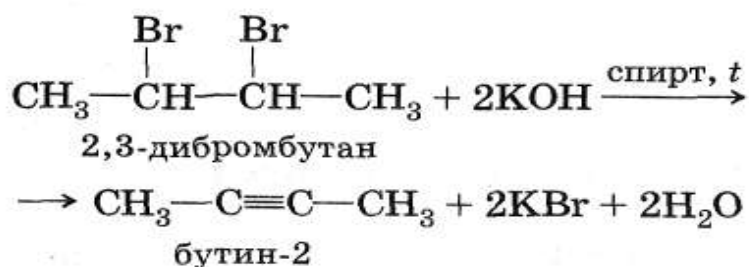


Карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция, с углем:



3. . Способ дегидрогалогенирования. При воздействии на ди-бромпроизводное, в котором атомы галогенов находятся при соседних атомах углерода (или при одном и том же атоме), спиртового раствора щелочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода (дегидрогалогенирование) и образование тройной связи:





Применение

Алкины являются сырьем для производства большого количества органических соединений и материалов: альдегидов, кетонов, растворителей (тетрагалогенэтанов), исходных веществ для получения синтетических каучуков, поливинил-хлорида и других полимеров.

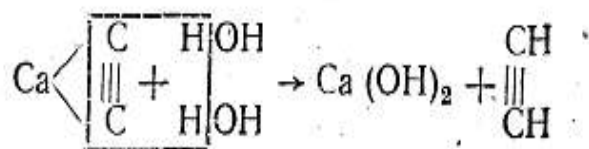
Ацетилен является ценнейшим горючим с очень высокой теплотой горения.

Ацетилен и его свойства

Ацетилен имеет наибольшее значение среди углеводородов с одной тройной связью и общей формулой C_nH_{2n} . Это бесцветный газ, в чистом виде со слабым эфирным запахом. Неочищенный ацетилен, полученный из карбида кальция, имеет неприятный запах, обусловленный примесями фосфористого водорода и сероводорода.

Ацетилен является ненасыщенным соединением, поэтому для него характерны реакции присоединения. Он легко окисляется и способен к реакциям полимеризации.

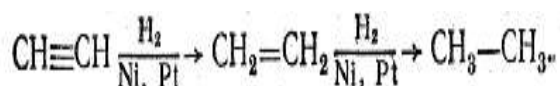
В промышленности ацетилен получают из метана и из карбида кальция (при разложении карбида кальция водой):



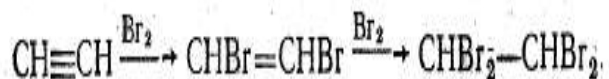
Химические свойства. Реакции присоединения ацетилена проходят в две стадии: вначале тройная связь переходит в двойную,

а затем двойная – в одинарную.

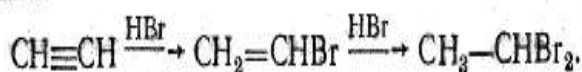
Присоединение водорода (гидрирование ацетиленов) протекает в присутствии катализатора (Ni, Pt и др.). Создавая соответствующие условия, можно остановить реакцию на первой стадии. Разработан промышленный способ получения этилена гидрированием ацетиленов. Течение реакции гидрирования зависит от активности катализатора. В присутствии, мелкоиздробленных никеля или платины реакция обычно проходит с образованием этана:



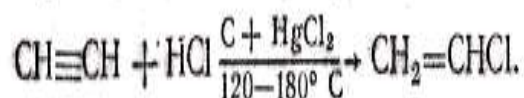
Присоединение галогенов происходит очень энергично:



Присоединение галогеноводородов происходит согласно правилу Марковникова:

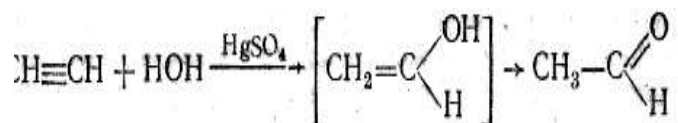


Гидрохлорирование ацетиленов применяется в промышленном производстве хлористого винила. Смесь газов, состоящую из ацетиленов и хлороводорода, нагретую до 120-180 °С, пропускают через активированный уголь, насыщенный сулемой (хлорной ртутью):



Хлористый винил применяют для получения полихлорвинила.

Присоединение воды (гидратация ацетиленов) протекает в присутствии катализатора – солей двухвалентной ртути HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:



Вначале образуется непредельный (виниловый) спирт, который затем изомеризуется в уксусный альдегид.

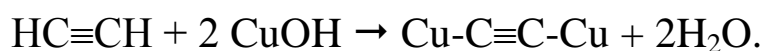
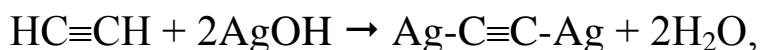
Русский химик А. П. Эльтеков показал, что непредельные спирты, у которых спиртовая группа находится при углеродном атоме с двойной связью, неустойчивы и изомеризуются в альдегиды или кетоны.

Реакцию гидратации ацетилен в 1881 г. Открыл русский химик М. Г. Кучеров, **Реакция Кучерова** используется для технического получения уксусного альдегида, являющегося важным исходным веществом в промышленном синтезе. Из уксусного альдегида получают пластмассы, этиловый спирт (при его восстановлении), уксусную кислоту (при его окислении) и др.

Ацетилен и ацетиленовые углеводороды окисляются под действием окислителей. При энергичном окислении происходит разрыв молекулы в месте тройной связи.

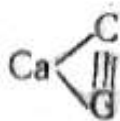
Водородные атомы, находящиеся при атомах углерода с тройной связью, обладают способностью замещаться металлами. В этих реакциях ацетилен и его гомологи ведут себя как слабые кислоты.

Например, при пропускании ацетилен через аммиачные растворы солей серебра или меди выпадают осадки металлических производных, которые называются **ацетиленидами**:

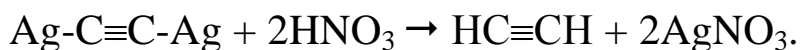


Ацетилениды меди и серебра взрываются от удара.

Ацетиленидом является также карбид кальция

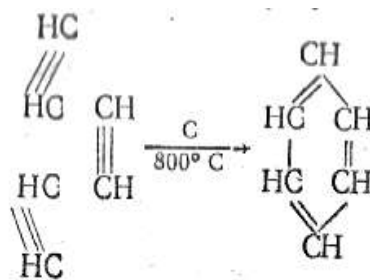


При действии кислот на ацетилениды выделяется ацетилен:

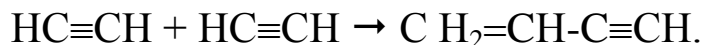


Карбид кальция разлагается даже водой,

Ацетилен и ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться. Направление реакции полимеризации зависит от условий ее проведения. Если ацетилен пропускать через раскаленный уголь (температура около 800 °C), образуется бензол:



В присутствии солей закиси меди, которые служат катализатором, ацетилен полимеризуется в винилацетилен:



Полимеризация проходит с перемещением атома водорода, поэтому ее называют *миграционной*.

Винилацетилен является важным промежуточным продуктом при получении хлоропренового каучука.

Ацетилен горит на воздухе ярким коптящим пламенем, так как содержит большой процент углерода. В ацетиленовых горелках, где благодаря специальному устройству достигается смешение ацетилена с большим количеством воздуха, он горит ослепительным пламенем без копоти. При горении ацетилена в кислороде выделяется значительное количество тепла, температура пламени достигает 3200 °С. Ацетилен-кислородное пламя применяют при автогенной сварке и для резки металлов.

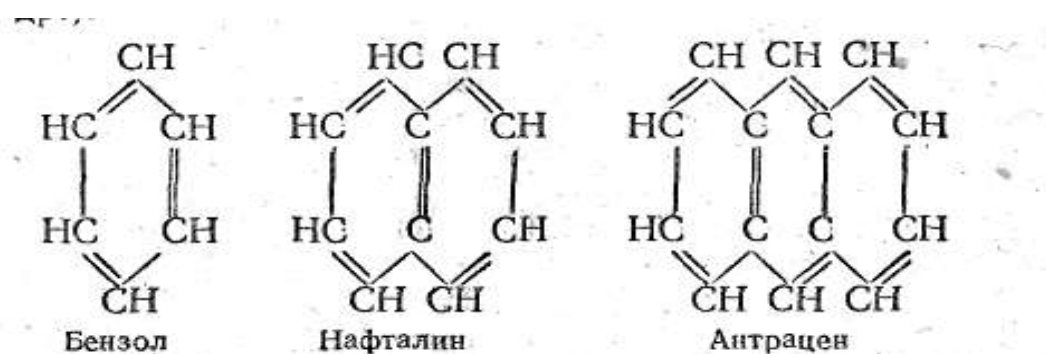
Жидкий ацетилен легко взрывается даже от сотрясения. Поэтому его хранят в виде растворов в ацетоне в стальных баллонах в сжатом состоянии. Для автогенной сварки ацетилен получают из карбида кальция в специальных аппаратах. Смесь ацетилена с воздухом (содержание ацетилена от 3 до 82 %) чрезвычайно взрывоопасна.

Применение ацетилена. Ацетилен является исходным продуктом для получения ряда химических соединений: этилового спирта, уксусной кислоты, синтетического каучука, полихлорвиниловых и полифторвиниловых пластмасс и др. Хлорпроизводные, получаемые из ацетилена, являются превосходными растворителями жиров и серы.

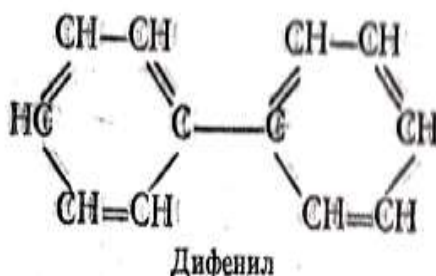
2.6. Структура и свойства ароматических углеводородов

Номенклатура и изомерия ароматических углеводородов.

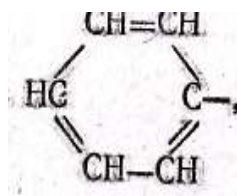
Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . **Ароматическими** называются углеводороды, в молекулах которых содержатся ядра бензола. Ароматические углеводороды могут быть более сложными, чем бензол, и содержать несколько конденсированных бензольных ядер (нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$ и др.



Бензольные ядра могут быть также соединены между собой простой связью (дифенил и его производные):

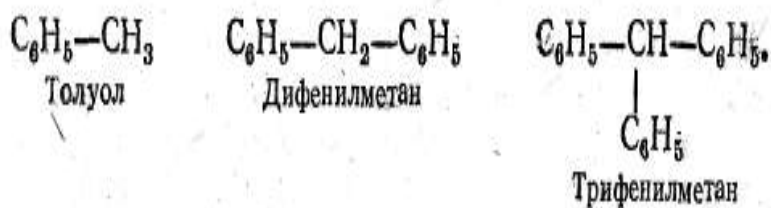


Остаток бензола



или C_6H_5 - называется **фенилом**.

Ядра бензола могут соединяться с остатками жирных углеводородов, например метана:



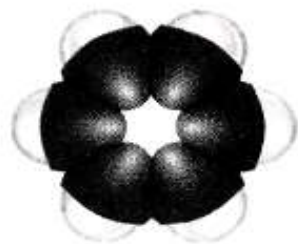
Такие углеводороды называются *жирноароматическими*.

Многие ароматические углеводороды и их гомологи, которые широко применяются в практике, имеют тривиальные названия (бензол, нафталин, антрацен, толуол, ксилол и др.).

Строение. Важнейшее ароматическое соединение – бензол (рис. 3). Предметом нашего рассмотрения будут бензол и его гомологи – продукты замещения одного или более атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные остатки.

Первое ароматическое соединение – **бензол** – открыто в 1825 г. Фарадеем в светильном газе. Была установлена его молекулярная формула – C_6H_6 . Этот углеводород представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с температурой кипения $+80^\circ\text{C}$ и температурой плавления $+5^\circ\text{C}$. Он обладает своеобразным запахом, горит сильно коптящим пламенем, легче воды и не растворяется в ней. **Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь.**

Если сравнить его состав с составом предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, – гексаном (C_6H_{14}), то можно заметить, что бензол содержит на восемь атомов водорода меньше. Как известно, к уменьшению количества атомов водорода в молекуле углеводорода приводит появление кратных связей и циклов.



Модель молекулы бензола

В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как

циклогексатриена-1,3,5.



бензол или циклогексатриен-1,3,5

Как вы видите, молекула, соответствующая формуле Кекуле, содержит двойные связи, следовательно, бензол должен иметь ненасыщенный характер, т. е. легко вступать в реакции присоединения: гидрирования, бромирования, гидратации и т. д.

Однако данные многочисленных экспериментов показали, что бензол вступает в реакции присоединения только в жестких условиях (при высоких температурах и освещении), устойчив к окислению. Наиболее характерными для него являются реакции замещения, следовательно, бензол по характеру ближе к предельным углеводородам.

Пытаясь объяснить эти несоответствия, многие ученые предлагали различные варианты структуры бензола.

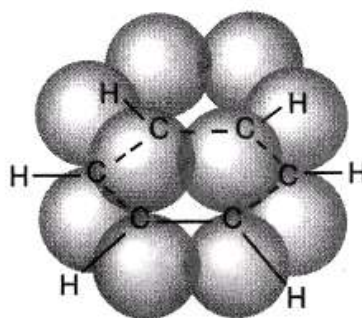
В настоящее время бензол обозначают или формулой Кекуле, или шестиугольником, в котором изображают окружность:



или



Так в чем же состоит особенность структуры бензола? На основании данных исследований и расчетов сделан вывод о том, что все шесть углеродных атомов находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и лежат в одной плоскости. Негибридизованные p -орбитали атомов углерода, составляющие двойные связи (формула Кекуле), перпендикулярны плоскости кольца и параллельны друг другу.

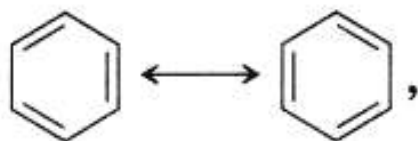


Образование π -системы в молекуле бензола

Они перекрываются между собой, образуя единую π -систему. Таким образом, система чередующихся двойных связей, изображенных в формуле Кекуле, является циклической системой сопряженных, перекрывающихся между собой π -связей.

Эта система представляет собой две тороидальные (похожие на бублик) области электронной плотности, лежащие по обе стороны бензольного кольца. Из всего сказанного можно сделать вывод, что изображать бензол в виде правильного шестиугольника с окружностью в центре (π -система) более логично, чем в виде циклогексатриена-1,3,5.

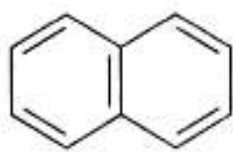
Американский ученый Л. Полинг предложил представлять бензол в виде двух граничных структур, отличающихся распределением электронной плотности и постоянно переходящих друг в друга:



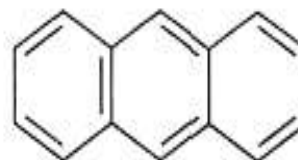
т. е. считать его промежуточным соединением, «усреднением» двух структур.

Данные измерения длин связей подтверждают эти предположения. Выяснено, что все С-С связи в бензоле имеют одинаковую длину (0,139 нм). Они несколько короче одинарных С-С связей (0,154 нм) и длиннее двойных (0,132 нм).

Существуют также соединения, молекулы которых содержат несколько циклических структур, например:

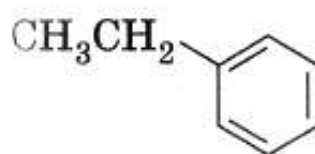


нафталин

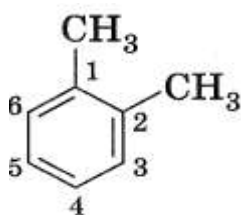


антрацен

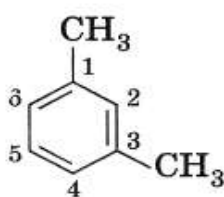
Изомерия и номенклатура. Для гомологов бензола характерна *изомерия положения нескольких заместителей*. Простейший гомолог бензола – толуол (метил-бензол) не имеет таких изомеров, следующий гомолог представлен в виде четырех изомеров:



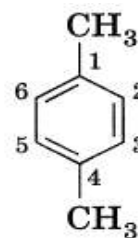
этилбензол



1,2-диметилбензол
(орто-ксилол)

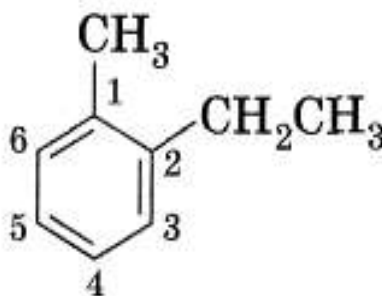


1,3-диметилбензол
(мета-ксилол)



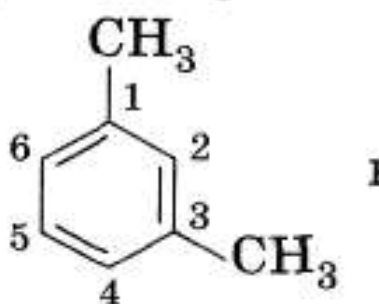
1,4-диметилбензол
(пара-ксилол)

Основой названия ароматического углеводорода с небольшими заместителями является слово *бензол*. Атомы в ароматическом кольце нумеруют, начиная от старшего заместителя к младшему:



1 –метил-2-этилбензол

Если заместители одинаковы, то нумерацию проводят по самому короткому пути: например, вещество

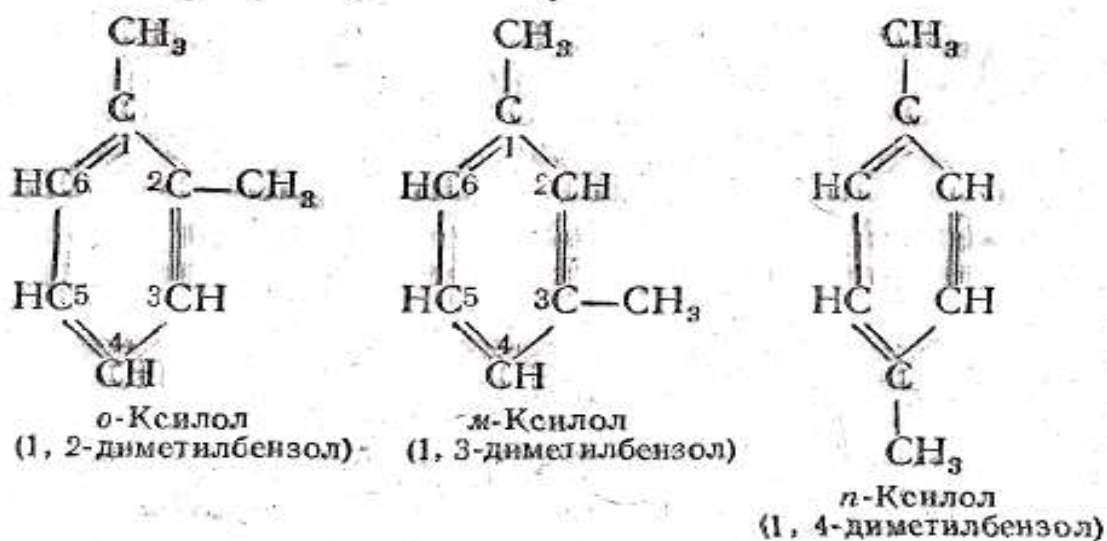


называется 1,3-диметилбензол, а не 1,5-диметилбензол.

По старой, но до сих пор часто используемой номенклатуре положения 2 и 6 называют орто-положениями, 4 – пара-, а 3 и 5 – мета-положениями.

Таким образом, для наименования гомологов ароматических углеводородов очень полезной оказалась рациональная номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре, гомологи ароматических рядов углеводородов рассматриваются как производные простейших углеводородов (бензола, нафталина, антрацена и др.), в которых водородные атомы замещены радикалами. Например, $C_6H_5CH_3$ – метил-бензол (толуол), $C_6H_4(CH_3)_2$ – диметилбензол (ксилол), $C_{10}H_7CH_3$ – метилнафталин.

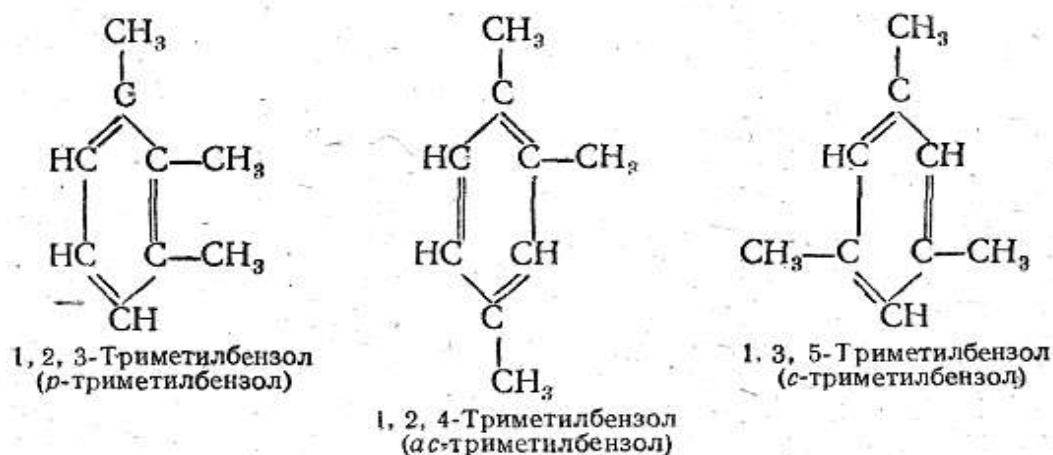
При наличии в ароматических ядрах двух и более заместителей возможна изомерия, которая зависит от расположения заместителей относительно друг друга. Так, в молекулах двузамещенных производных бензола два заместителя могут находиться в трех различных положениях, образуя три изомера:



Для обозначения положений заместителей нумеруют атомы углерода в бензольном ядре или пользуются приставкой *орто*-, *мета*-, *пара*-. Первый углеводород (изомер ксилола) называется 1,2-диметилбензолом или *орто*-диметилбензолом, или *орто*-ксилолом; второй изомер – 1,3-диметилбензолом, или *мета*-диметилбензолом, или *мето*-ксилолом; третий изомер – 1,4-диметилбензолом или *пара*-диметилбензолом, или *пара*-ксилолом. Обычно пишут сокращенно *о*-диметилбензол, *м*-диметилбензол, *п*-диметилбензол.

Нумерацию ядер и обозначения *о*-, *м*- и *п*- применяют и при наименованиях других производных ароматических углеводородов.

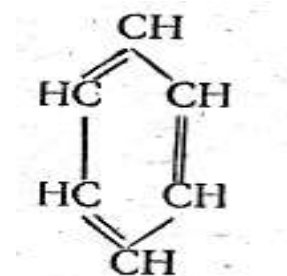
В группе ароматических углеводородов могут быть и другие виды изомерии. Например, $C_6H_5C_2H_5$ – этилбензол изомерен ксилолам $C_6H_4(CH_3)_2$, изопропилбензол $C_6H_5C_3H_7$ изомерен метилэтилбензолам и триметилбензолам. Последний существует в виде трех изомеров: 1,2,3-триметилбензола, или рядового *р*-триметилбензола и 1,2,4-триметилбензола, или асимметричного *ас*-триметилбензола и 1,3,5-триметилбензола, или симметричного *с*-триметилбензола:



Строение бензола. В свое время было предложено много вариантов структурных формул бензола, но ни одна из них не смогла удовлетворительно объяснить его особые свойства. Цикличность строения бензола подтверждается тем фактом, что его однозамещенные производные (например, бромбензол) не имеют изомеров. Если бы структурная формула бензола была незамкнутой

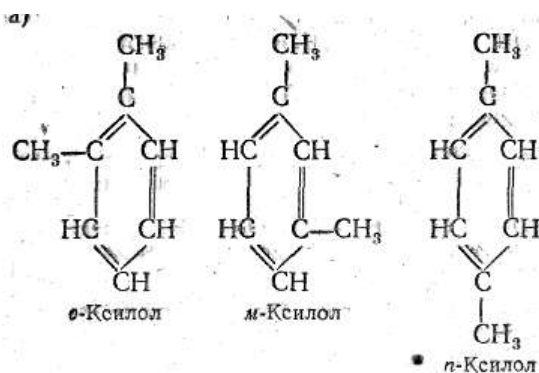
(например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$), то должно было бы существовать несколько изомеров однозамещенных производных бензола.

Наиболее распространенной является структурная формула бензола, предложенная немецким химиком А. Кекуле в 1865 г. Он предположил, что бензол представляет собой шестичленный цикл, содержащий три двойные связи:

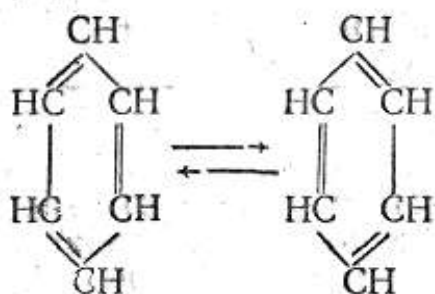


Согласно этой формуле для любых двузамещенных производных бензола возможны четыре изомера, а их известно только три.

Например, гомолог бензола с двумя метильными группами – ксилол существует в виде трех изомеров: *о*-ксилола, *м*-ксилола и *п*-ксилола (на основании формулы Кекуле возможно написать четыре, изомера:



Кекуле допустил, что в бензоле происходит непрерывное, перемещение (осцилляция) двойных связей:



Однако некоторые экспериментальные факты не удавалось

объяснить и с позиций осцилляционной гипотезы строения бензола. Например, выше указывалось, что расстояние между центрами атомов углерода, связанных одинарной связью, равно 1,54 А, а между центрами атомов углерода, связанных двойной связью, - 1,34 А. Исследования бензола и его гомологов с помощью рентгеноструктурного анализа показали, что кольцо бензола полностью, симметрично и лежит в одной плоскости. Все связи атомов углерода, составляющих бензольное кольцо, равноценны. В молекуле бензола все расстояния между атомами углерода совершенно одинаковы. Ядро бензола является правильным шестиугольником, сторона которого равна 1,39 А. Значит, нет никакого чередования двойных и простых связей, а имеется шесть одинаковых связей.

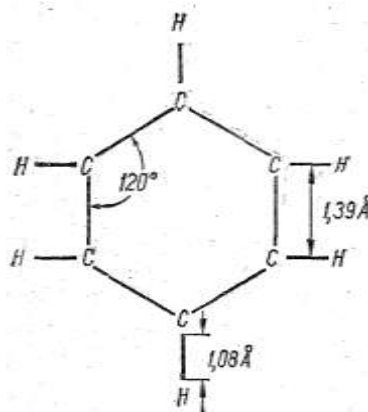


Схема строения молекулы бензола.

Для написания формулы бензола и его производных пользуются формулой Кекуле. Обычно ее упрощают, изображая лишь правильный шестиугольник с чередующимися простыми и двойными связями или кружком посередине:



Немецкий химик Э. Хюккель применил к ароматическим соединениям квантовомеханическую теорию и показал, что шесть π -электронов молекулы бензола располагаются в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, взаимно перекрываются и

образуют замкнутое электронное облако. Такое расположение электронного облака обуславливает особый характер так называемой ароматической связи углеродных атомов в бензоле.

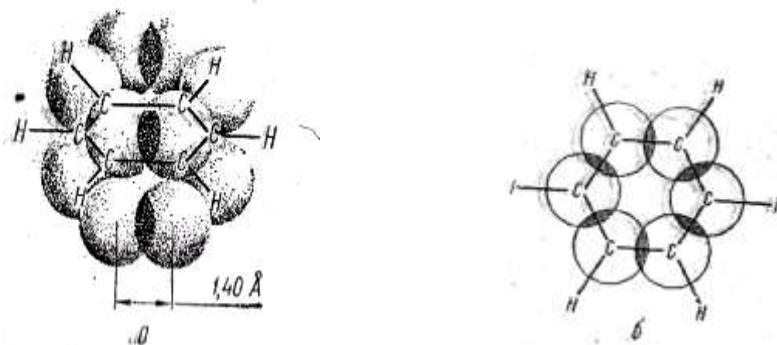
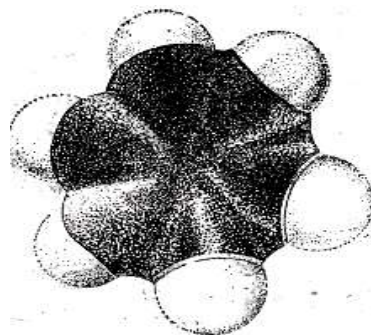


Рис. 11. Схема перекрывания π -электронных облаков в молекуле бензола: *а* – пространственная электронная модель, *б* – вид сверху.

На рис. 11 схематически представлено перекрывание облаков π -электронов в молекуле, бензола. На рисунке ниже изображена структурная модель молекулы бензола по Стюарту-Бриглебу.



Пространственная модель Стюарта-Бриглеба молекулы бензола.

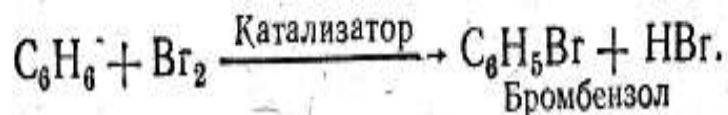
Физические свойства. Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях весьма токсичные жидкости с характерным неприятным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо – в органических растворителях.

Химические свойства.

Если судить по молекулярной эмпирической формуле бензола C_6H_6 , то можно предположить, что бензол является сильно ненасыщенным соединением. Однако химические свойства бензола не подтверждают этого предположения. Наоборот, для бензола более характерны реакции замещения, и при обычных условиях бензол не

дает реакций, свойственных непредельным углеводородам. **Бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.**

При действии галогенов в присутствии катализаторов (железные стружки, FeCl_3 , AlCl_3 и др.) происходит реакция замещения:



Бромбензол представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 156°C , нерастворимую в воде, тяжелее воды.

При действии концентрированной азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты атом водорода в молекуле бензола замещается нитрогруппой NO_2 . Эта реакция носит название **реакции нитрования**:



Серная кислота служит катализатором процесса. Смесь азотной и серной кислот в данной реакции называется **нитрующей смесью**.

Нитробензол представляет собой светло-желтую жидкость с температурой кипения 210°C . Не растворяется в воде, тяжелее воды. Имеет запах горького миндаля. Ядовит.

При нагревании бензола с концентрированной серной кислотой происходит замещение атома водорода на остаток серной кислоты (сульфогруппу) и образуется бензолсульфокислота. Эта реакция носит название реакции **сульфирования**:



Бензолсульфокислота является сильной кислотой. Она образует с металлами соли, многие из которых растворимы в воде.

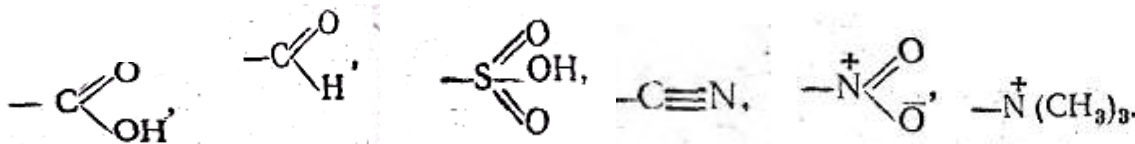
Реакции нитрования и сульфирования характерны для ароматических соединений и имеют огромное практическое значение, так как нитропроизводные и сульфопроизводные являются

промежуточными продуктами в ряде синтезов.

Правила замещения в бензольном ядре. Если в бензольном ядре уже есть какой-либо заместитель, то второй заместитель занимает определенное положение, зависящее от характера первого заместителя. Все заместители по характеру их направляющего (ориентирующего) действия можно разделить на две группы.

Заместители первого рода направляют вводимые заместители в *орто*- и *пара*-положения. Это Cl, Br, I, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Они, как правило, не содержат кратных связей.

Заместители второго рода направляют второй заместитель в *мета*-положение. К ним относятся группы



Для этих заместителей характерно наличие кратных связей или положительного заряда.

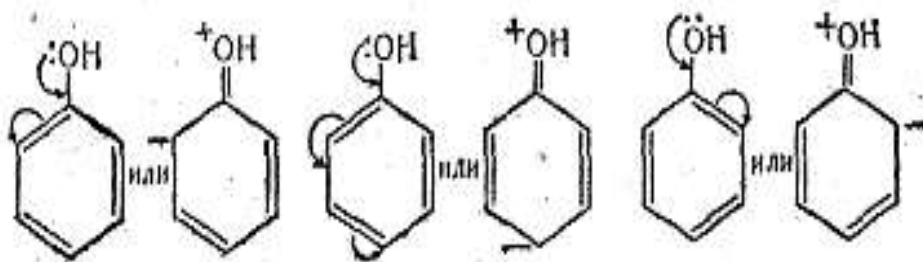
Необходимо отметить, что правила замещения не имеют абсолютного значения. Обычно образуется смесь изомеров, но один из них преобладает. Например, при нитровании нитробензола получается 93 % *м*-динитробензола, 6 % *о*-динитробензола и 1 % *п*-динитробензола. Правила замещения в бензольном ядре имеют большое практическое значение, так как они позволяют определить преимущественное направление реакции.

Следует отметить, что заместители первого рода, кроме галогенов, облегчают реакции замещения, а заместители второго рода их всегда затрудняют.

Влияние заместителей на реакции замещения в бензольном ядре объясняется электронной теорией.

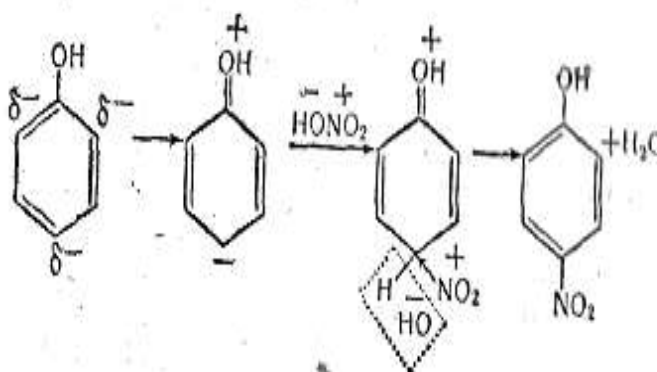
Заместители первого рода являются донорами электронов. Они содержат атомы, имеющие неподелённые пары электронов, облака которых легко смещаются в сторону бензольного ядра, увеличивая на нем электронную плотность. При сдвиге электронных облаков наибольшая электронная плотность возникает у атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к первому заместителю.

Это схематически можно представить следующим образом:

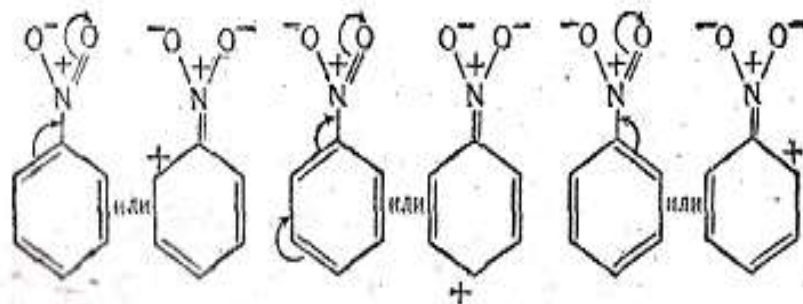


Стрелками показано смещение облака π -электронов бензольного ядра и неподеленной пары электронов атома кислорода.

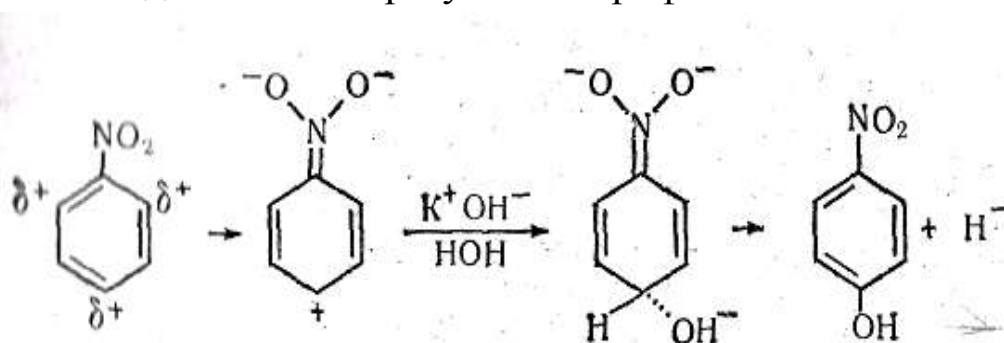
Благодаря повышению электронной плотности, т. е. отрицательного заряда, в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра водородные атомы становятся, наиболее подвижными, и при действии галогенов, азотной кислоты, серной кислоты и других реагентов, образующих положительно заряженные атомы или группы атомов (катионы или катионоидные остатки молекул – электрофильные группы), происходит притяжение последних к отрицательно заряженным *о*- и *п*-углеродным атомам, а затем вытеснение катиона водорода, который может соединяться с анионом действующего реагента. Происходит так называемая **реакция электрофильного замещения**:



Заместители второго рода являются электроноакцепторными. Они оттягивают электроны. При этом π -электронное облако бензольного ядра смещается в их сторону, что вызывает понижение электронной плотности всего бензольного ядра, особенно на *о*- и *п*-углеродных атомах:



При наличии в бензольном ядре заместителей второго рода электронная плотность относительно больше на *мета*-атомах углерода, вследствие чего при действии электрофильных реагентов замещение идет преимущественно в *мета*-положение. При действии же нуклеофильных реагентов (имеющих сродство к положительно заряженным частицам), способных образовывать анионы или нуклеофильные группы, например NaOH, NaNH₂, последние притягиваются к положительно заряженным *о*- и *п*-углеродным атомам, и может произойти вытеснение отрицательно заряженного иона водорода, который затем отдаст электроны, т. е. окислится. Окисление просходит за счет кислорода воздуха или какого-либо другого реагента. Например, нитробензол при сплавлении с едким кали образует *п*-нитрофенол:

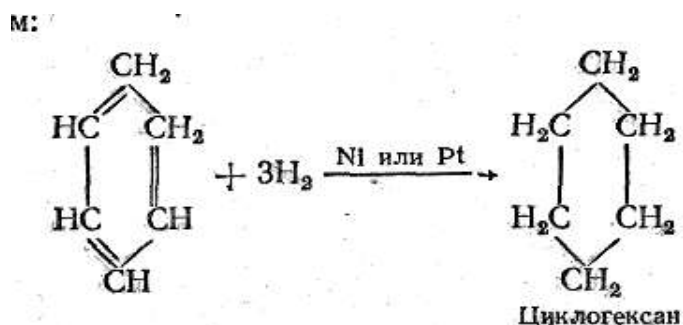


В этой реакции анион водорода окисляется другими молекулами нитробензола. При действии нуклеофильных реагентов происходит так называемый нуклеофильный механизм замещения.

Бензол в некоторых случаях проявляет характер непредельного соединения и может присоединять водород и галогены. Однако реакции присоединения здесь протекают с большим трудом.

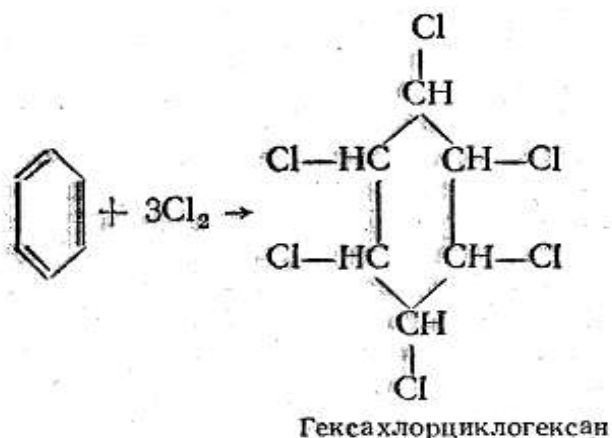
Необходимы особые условия: высокая температура и давление, катализаторы, облучение ультрафиолетовым светом.

Например, гидрирование бензола протекает в присутствии никеля или платины при температуре около 200 °С и давлении около 50 ат:



Эта реакция обратима. При температуре около 300 °С и нормальном давлении проходит процесс **дегидрогенизации** – отщепление шести атомов водорода.

Присоединение хлора к бензолу происходит при освещении реакционной смеси солнечным светом. Под влиянием ультрафиолетовых лучей к бензолу присоединяется шесть атомов хлора и образуется гексахлорциклогексан:



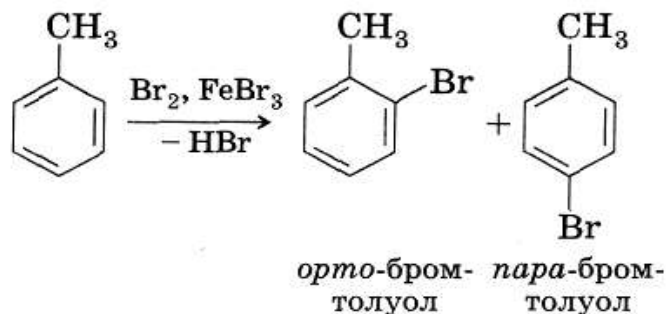
В промышленности реакцию проводят в жидкой фазе при температуре 15-40 °С в освинцованных изнутри стальных аппаратах, снабженных ртутно-кварцевыми лампами.

Гексахлорциклогексан называют еще гексахлораном. Он широко применялся как средство для уничтожения насекомых. Вещества, применяемые для борьбы с насекомыми – вредителями сельского хозяйства, называются **инсектицидами**.

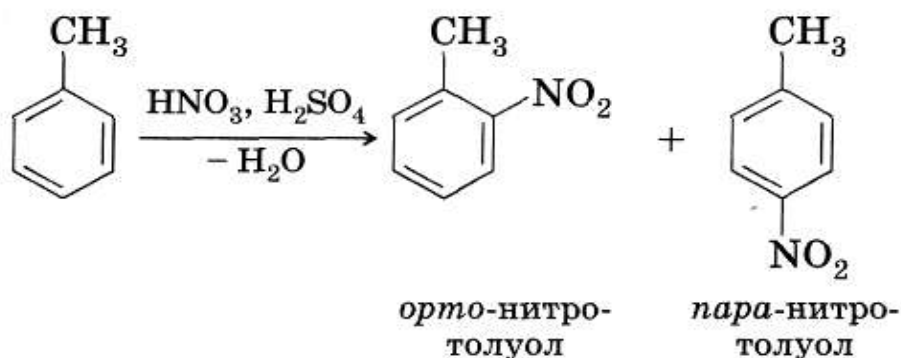
Реакции замещения

Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения.

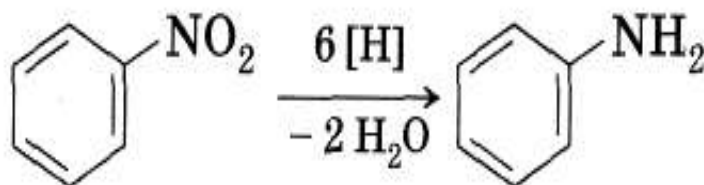
1. Бромирование. При реакции с бромом в присутствии катализатора, бромида железа (III), один из атомов водорода в бензольном кольце может замещаться на атом брома:



2. Нитрование. Большое промышленное значение имеет реакция нитрования бензола и его гомологов. При взаимодействии ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (смесь серной и азотной кислот называют нитрующей смесью) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу – NO₂:



Восстановлением образовавшегося в этой реакции нитробензола получают анилин – вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей:

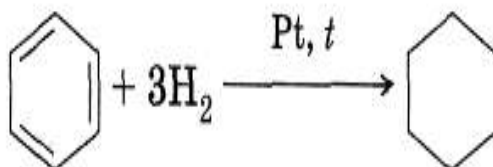


Эта реакция носит имя замечательного русского химика Зинина.

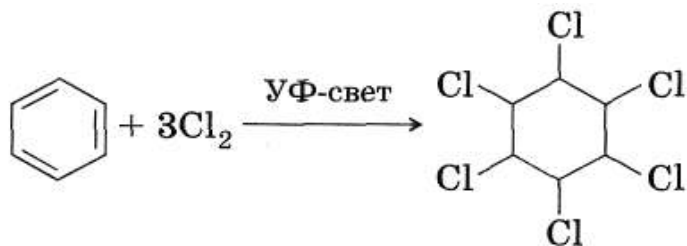
Реакции присоединения

Ароматические соединения могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. При этом образуются циклогексан или его производные.

3. . Гидрирование. Каталитическое гидрирование бензола протекает при более высокой температуре, чем гидрирование алкенов.



2. Хлорирование. Реакция идет при освещении ультрафиолетовым светом и является свободнорадикальной:



Электрофильное замещение

Реакции замещения (бромирования и нитрования), упомянутые выше, протекают под воздействием электрофильных частиц, т. е. являются реакциями электрофильного замещения. Интересно, что они только формально (по конечному результату) относятся к реакциям замещения, а на самом деле это последовательность реакций присоединения и отщепления.

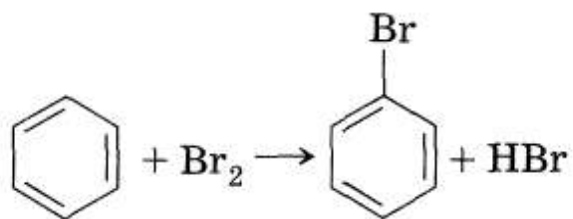
Механизм реакции электрофильного замещения.

Ароматическая структура бензола и подобных ему соединений обладает повышенной устойчивостью, и нарушение ее энергетически невыгодно. Это оказывает влияние на химические свойства ароматических соединений.

Наличие π -системы, области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола выгодной для воздействия электрофилов, но, в отличие от непредельных соединений, эти

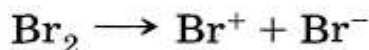
реакции протекают не как присоединение, а как замещение.

Сравним механизмы реакций бромирования этена и бензола:

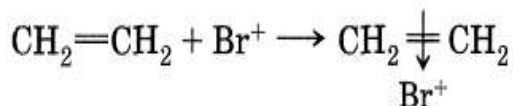


Присоединение брома к этену начинается с электрофильной атаки, которую мы формально, для упрощения рассуждений, представим как взаимодействие электронов π -связи с катионом брома.

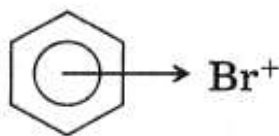
Электрофильная частица, катион брома, образуется при гетеролитическом расщеплении связи Br-Br, в результате которого появляется два иона:



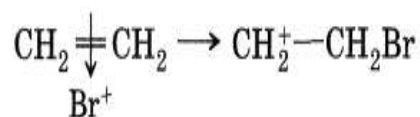
Катион брома взаимодействует с молекулой этена и образует π -комплекс:



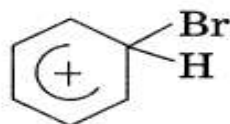
При взаимодействии катиона брома с π -системой ароматического кольца также образуется π -комплекс, который отличается от соответствующей структуры, образованной этеном, тем, что незанятая орбиталь Br^+ в случае реакции с ароматическим соединением перекрывается с несколькими р-орбиталями, π -системой в целом:



Следующей переходной частицей после π -комплекса, образованного этеном и катионом брома, является карбокатион:

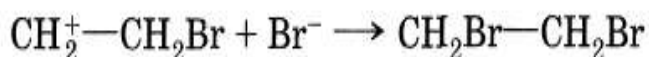


Реакция с участием бензола развивается аналогично, а образовавшийся карбокатион обычно называют σ -комплексом:

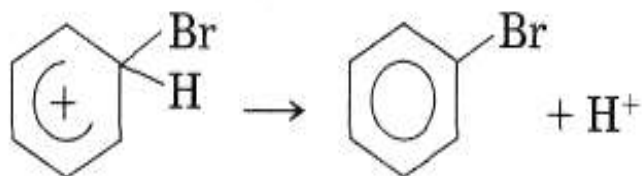


Обратите внимание, что образование этого комплекса приводит к переходу одного из атомов углерода в sp^3 -гибридизацию, нарушению циклической π -системы (ароматичности), снижению устойчивости соединения.

По этой причине, в отличие от реакции бромирования алкена, которая заканчивается присоединением аниона брома к карбокатиону и образованию 1,2-дибромэтана:



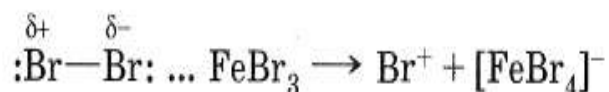
σ -комплекс стабилизируется в результате отщепления протона, и происходит восстановление ароматичности:



Таким образом, мы показали, что невыгодность нарушения ароматичности, которое происходит при нарушении цикличности π -системы, приводит к затруднению реакций присоединения к ароматическим системам и большей вероятности реакций замещения.

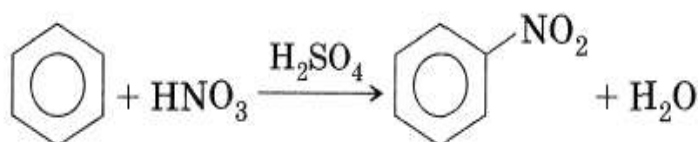
π -Система бензольного кольца является менее реакционноспособной структурой, чем π -связь в алкенах, поэтому для успешного протекания реакций необходимо применение катализаторов.

Катализатором описанной выше реакции является бромид железа (III), который, присоединяясь к молекуле брома, способствует образованию частицы Br^+ - активного электрофила:

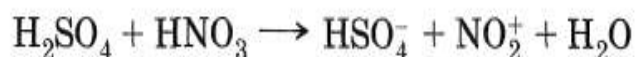


По электрофильному механизму идут многие реакции, в которых принимает участие бензол и другие ароматические соединения.

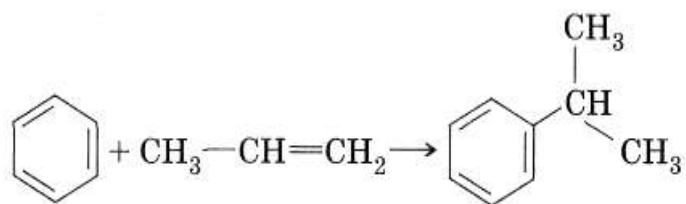
Нитрование



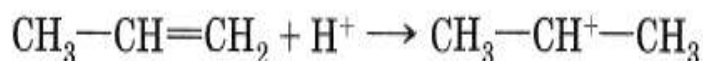
Образование электрофила протекает при взаимодействии азотной и серной кислот:



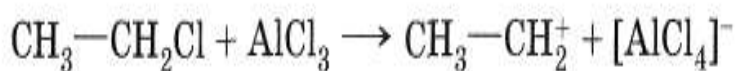
Алкилирование (введение алкильного заместителя) с участием алкена:



Реакция протекает при участии электрофила – карбокатиона:

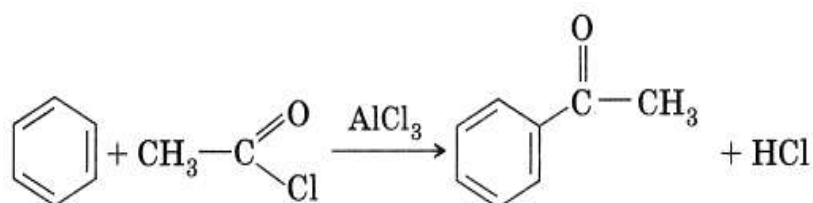


Электрофил – карбокатион может быть получен и другим способом:



В данном случае карбокатион образуется при отщеплении хлора от хлорэтана под воздействием катализатора – AlCl_3 .

Ацилирование (введение ацильной группы)



Ориентирующее действие заместителей

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Электрофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

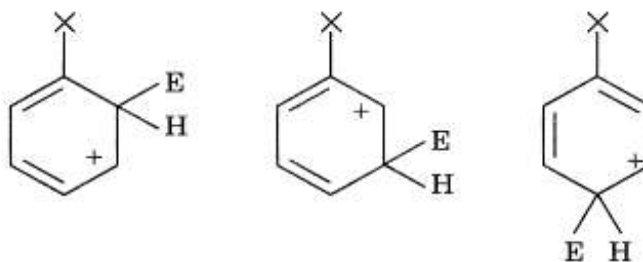
*Влияние заместителей при бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют **ориентирующим действием заместителей**.*

Можно однозначно сформулировать правило:

- *донорные, подающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения во 2, 4, 6 (орто-, пара-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами) **первого (I) рода**;*

- *акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3, 5 (мета-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями **второго (II) рода**.*

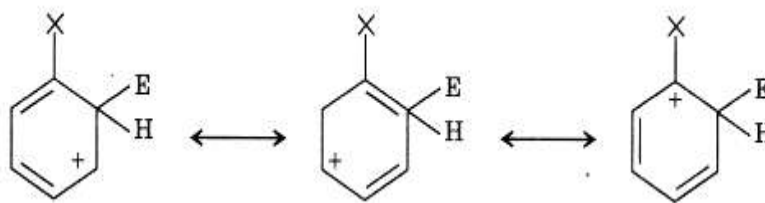
Для того чтобы объяснить это, надо рассмотреть устойчивость промежуточной частицы - σ -комплекса, который образуется на одной из стадий реакции. Электрофил может присоединиться к разным атомам углерода. При этом образуется три варианта частиц:



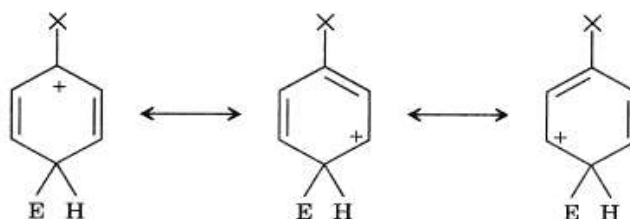
Наиболее устойчивый σ -комплекс и определит направление реакции.

Для оценки устойчивости переходного состояния воспользуемся теорией резонанса. По этой теории каждая переходная частица будет описываться набором граничных (канонических) структур, образующихся при «перетекании» электронной плотности по системе сопряженных кратных связей:

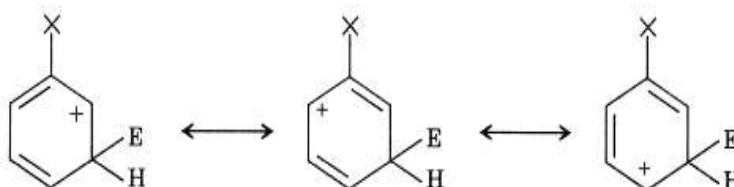
Атака по атомам 2 и 6 (орто-положения)



Атака по атому 4 (пара-положение)



Атака по атомам 3 и 5 (мета-положения)



Видно, что при направлении атаки электрофила в сторону атомов 2, 4 и 6 образуется σ -комплекс, причем одна из граничных структур содержит положительный заряд на атоме углерода, при котором находится заместитель. Если заместитель донорный, обладает положительным индуктивным или мезомерным эффектом, то именно эти структуры будут стабилизированы за счет частичной компенсации положительного заряда:

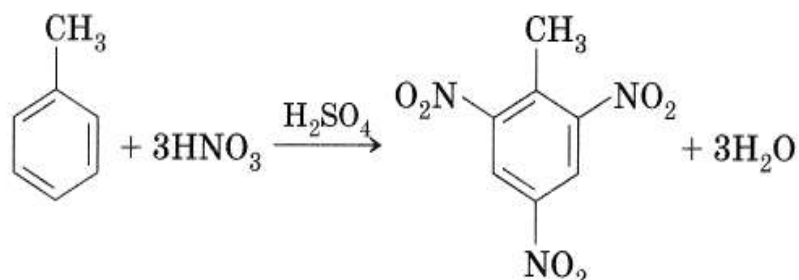


Наличие акцепторного, обладающего отрицательным индуктивным или мезомерным эффектом заместителя приведет к уменьшению стабильности таких граничных структур и σ -комплекса в целом.

В случае атаки по направлению атомов 3 и 5 не образуется ни одной структуры с положительным зарядом на атоме углерода при заместителе. В связи с этим наличие акцепторного заместителя не

приведет к существенному снижению устойчивости переходного состояния именно в этом случае.

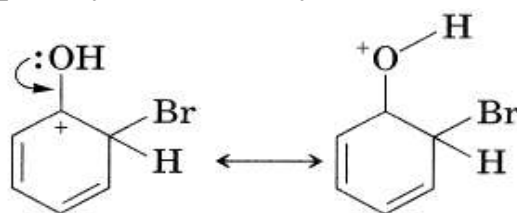
Характер электронных эффектов групп атомов мы обсуждали ранее. Одним из заместителей с положительным индуктивным эффектом мы назвали метильную группу $-\text{CH}_3$. Эта группа является ориентантом первого рода. Поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6:



Образовавшееся соединение 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) применяется как взрывчатое вещество.

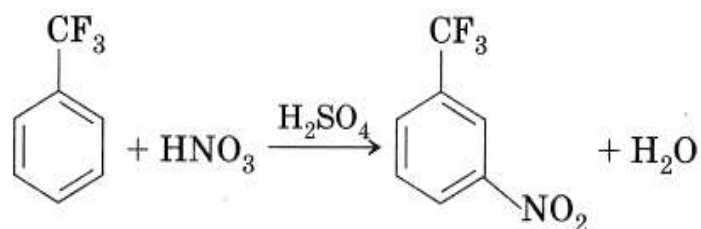
В те же положения будет происходить бромирование гидроксибензола (фенола). Гидроксильная группа является ориентантом первого рода, так как обладает неподеленной парой электронов и проявляется $+\text{M}$ -эффект.

Стабилизация промежуточной частицы, σ -комплекса, происходит за счет перекрывания орбитали кислорода, на которой находится неподеленная пара электронов, и незаполненной орбитали углерода. При этом происходит образование дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму:



Таким образом, неподеленная электронная пара кислорода гидроксильной группы и сопрягается с π -системой бензольного кольца (p - π -сопряжение).

Акцепторная, обладающая $-I$ -эффектом группа $-\text{CF}_3$ в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в 3 или 5 положение:



Заместители, обладающие различными ориентирующими свойствами, представлены в табл. 7.

Таблица 7

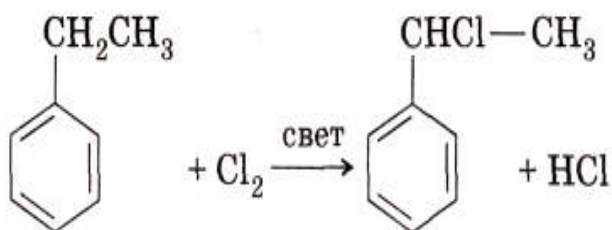
Влияние заместителей на ароматическое кольцо

Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH ₃ , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	—I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH ₂ , аминогруппа	—I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	—I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифтор-метилбензол	—CF ₃ , трифторметил	—I	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	—I, —M	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO ₂ , нитрогруппа	—I, —M	II	3-, 5-
Бензальдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ карбонильная группа	—I, —M	II	3-, 5-

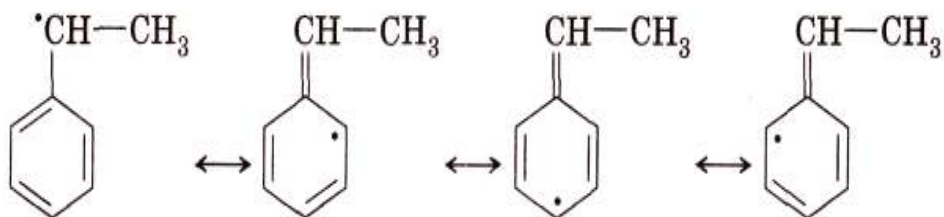
Реакции по алкильному заместителю

Рассмотрим эти реакции на примере гомолога бензола — толуола. Как уже было показано выше, метильная группа проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному

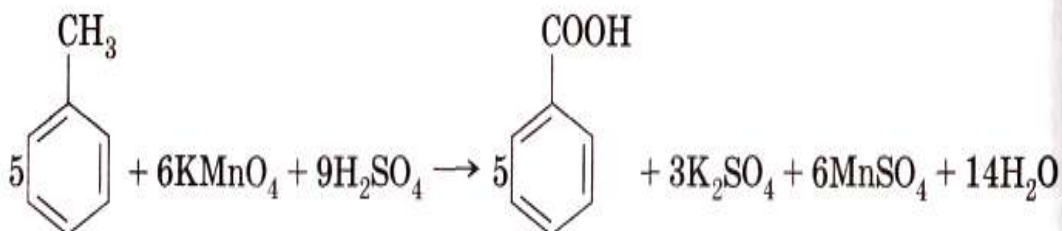
кольцу. Соответственно бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к метильной группе. В результате этого она становится значительно более активной по сравнению с метильной группой в алифатических соединениях. Алкильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причем замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединен к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным электроном у этого атома стабилизируется за счет распределения электрона по атомам ароматической системы (делокализации).



Кроме того, толуол можно окислить водным раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой, с образованием бензойной кислоты. Подобная реакция совершенно нехарактерна для алканов:



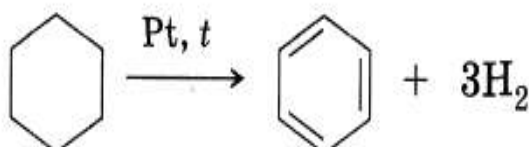
Способы получения. Основным источником промышленного получения бензола и его гомологов является нефть и

каменноугольная смола – один из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

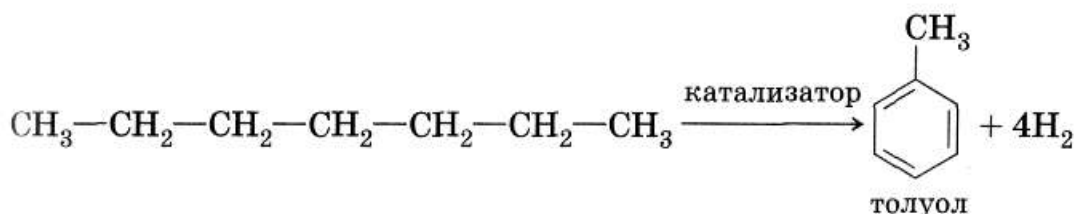
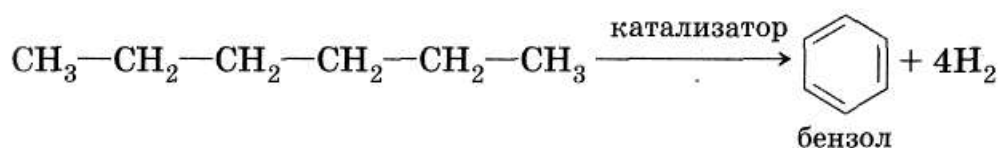
Среди синтетических способов получения можно выделить две группы: получение собственно ароматического кольца и введение в кольцо углеводородного заместителя.

Для получения бензола и его гомологов можно использовать следующие реакции:

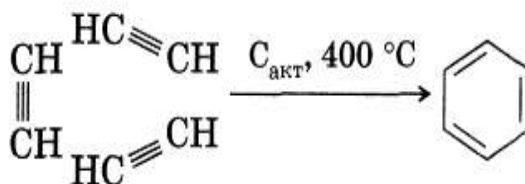
3. . Дегидрирование циклогексана



3. . Ароматизация (дегидроциклизация) алканов. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:



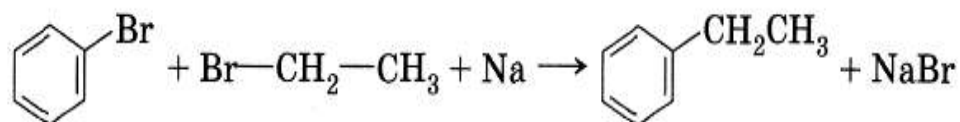
3. . Тримеризация ацетилена



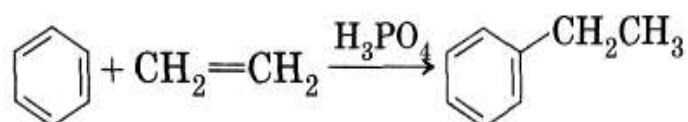
Ввести углеводородный заместитель в ароматическое кольцо (провести алкилирование) можно несколькими способами.

3. . Синтез Вюрца. Это модификация уже известного нам способа

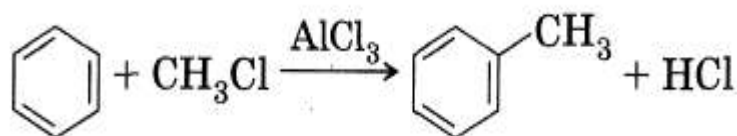
получения алканов:



3. . Алкилирование. Взаимодействие бензола и алкена в присутствии кислоты дает ароматический углеводород:



Другой способ введения заместителя – реакция бензола с галогенопроизводным в присутствии хлорида алюминия.



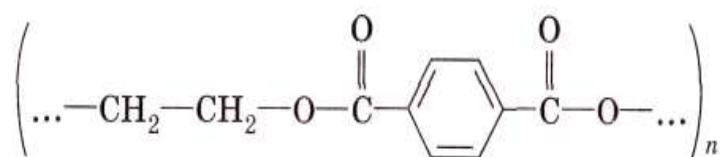
Применение бензола и его гомологов. Бензол применяется как растворитель и сырье для получения многочисленных и очень важных ароматических соединений, которые используются для производства красителей (анилин), полимеров (стирол, фенол, анилин), лекарственных препаратов. Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) – мощное взрывчатое вещество.

Окисление толуола, как уже было показано выше, дает бензойную кислоту, которая также является полупродуктом для получения многих важных органических соединений, применяется как сильный консервант (именно благодаря наличию большого количества бензойной кислоты долго не портятся некоторые ягоды – брусника, клюква).

Продукт окисления 1,4-диметилбензола (пара-ксилола) – терефталевая кислота:



применяется для получения полимерного материала – полиэфирного волокна лавсана:

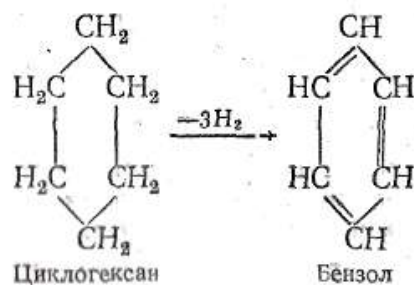


Получение ароматических углеводородов. Бензол и ряд его гомологов получают из каменноугольной смолы, образующейся при коксовании угля.

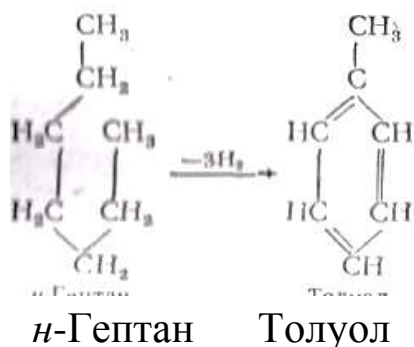
В каменноугольной смоле содержится множество различных соединений, большая часть которых используется в химической промышленности. Из отдельных фракций каменноугольной смолы выделяют чистые вещества: бензол, толуол, ксилолы, фенолы, нафталин, антрацен и др.

В настоящее время ароматические углеводороды получают также из нефти. При специальной обработке нефти и нефтяных фракций образуется значительное количество ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды получают также при каталитическом **риформинге** нефти. Существует две разновидности каталитического реформинга: 1) **платформинг** – нагревание нефти при температуре 500 °С и давлении 25-50 атм в присутствии платинового катализатора. Если подвергать платформингу бензиновую фракцию с температурой кипения 65-105 °С, то получают главным образом бензол и толуол; 2) **гидроформинг** – нагревание нефтяных фракций при температуре 500 °С и давлении 17-20 атм и присутствии алюмокобальтового катализатора.

При каталитическом риформинге происходит процесс дегидрогенизации I:

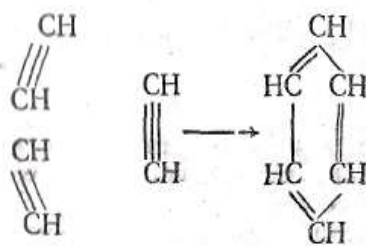


И дегидрогенизации II:



Ароматические углеводороды могут быть получены синтетическими методами, из которых мы отметим только один.

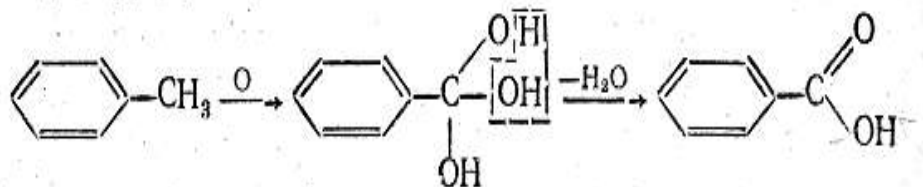
Еще в 1866 г, Вертло наблюдал, что при нагревании ацетилена до 550-800 °С образуется бензол. По наблюдениям Н. Д. Зелинского и В. Л. Казанского, полимеризация ацетилена в бензол происходит лучше всего при пропускании его через нагретые до 600-650 °С трубки, наполненные активированным углем:



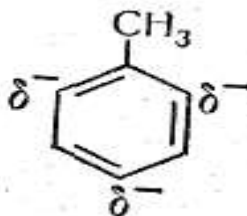
Использование бензола и ряда его гомологов лежит в основе Промышленного органического синтеза многих ароматических веществ, красителей, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, пластических масс и др.

Толуол (метилбензол, или фенилметан) $C_6H_5-CH_3$ – жидкость с характерным запахом, напоминающим запах бензола, кипит при 110 °С. Применяется для получения бензойной кислоты, сахарина, взрывчатых веществ и др. При действии на толуол сильных окислителей (например, $KmnO_4$ в кислой среде) бензольное ядро не

изменяется (сам бензол устойчив к окислению), а окисляется боковая цепь (в данном случае метильная группа), образуя карбоксильную группу:

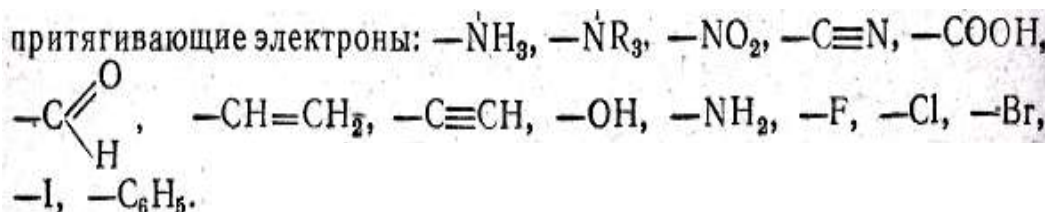


Метильная группа в толуоле принадлежит к заместителям первого рода. Она создает повышенную электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра, что связано с положительным **индукционным эффектом**. Положительным индукционным эффектом обладают и другие алкилы.



Индукционным эффектом (*I*-эффектом) называют смещение электронов, образующих σ -связь под влиянием различных атомов или групп атомов. При этом влиянию этих атомов или групп атомов подвергаются не только углеродные атомы, которые с ними связаны непосредственно, но и последующие атомы цепи.

Индукционный эффект атома или группы атомов может быть положительным и отрицательным. Положительный знак (*+I*-эффект) приписывают атомам или группам атомов, которые отталкивают электроны ($-\text{CH}_3$, $-\text{CHR}_2$, $-\text{CR}_3$). Отрицательный индукционный эффект (*-I*-эффект) вызывают атомы или группы атомов,

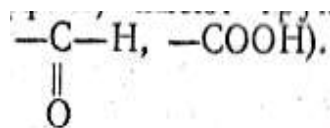


В ароматических и ненасыщенных соединениях с сопряженными двойными связями существует эффект сопряжения,

или так называемый **мезомерный эффект** (*M*-эффект). Этот эффект означает смещение электронов, образующих не σ -связи, а π -связи, т. е. электронов двойных или тройных связей, а также неподеленных электронных пар атомов азота, серы, и кислорода, находящихся в цепи.

Мезомерный эффект может быть положительным и отрицательным.

Положительным мезомерным эффектом (+*M*-эффектом) обладают группы, отдающие электроны (электроны неподеленных пар) (-OH, -OR, -NH₂, -F, -Cl, -Br, -I, -CH₃). Отрицательный мезомерный эффект (-*M*-эффект) имеют группы, оттягивающие электроны: (-NO₂, -C=N,



Индукционный эффект атомов или группы атомов может совпадать по знаку с мезомерным, но он может иметь и противоположный знак, например атом хлора обладает отрицательным индукционным эффектом и положительным мезомерным эффектом.

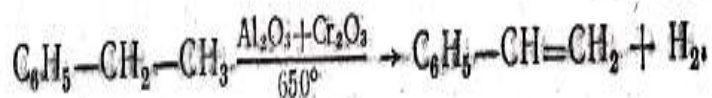
От мезомерного и индукционного эффектов атомов или групп атомов зависит и направляющее действие заместителей в ароматическом ядре.

При нитровании толуола получается преимущественно два изомера — *o*- и *n*-нитротолуолы. При дальнейшем нитровании *o*- и *n*-изомеры превращаются в динитротолуолы и, наконец, в 2,4,6-тринитротолуол (см. рис.):

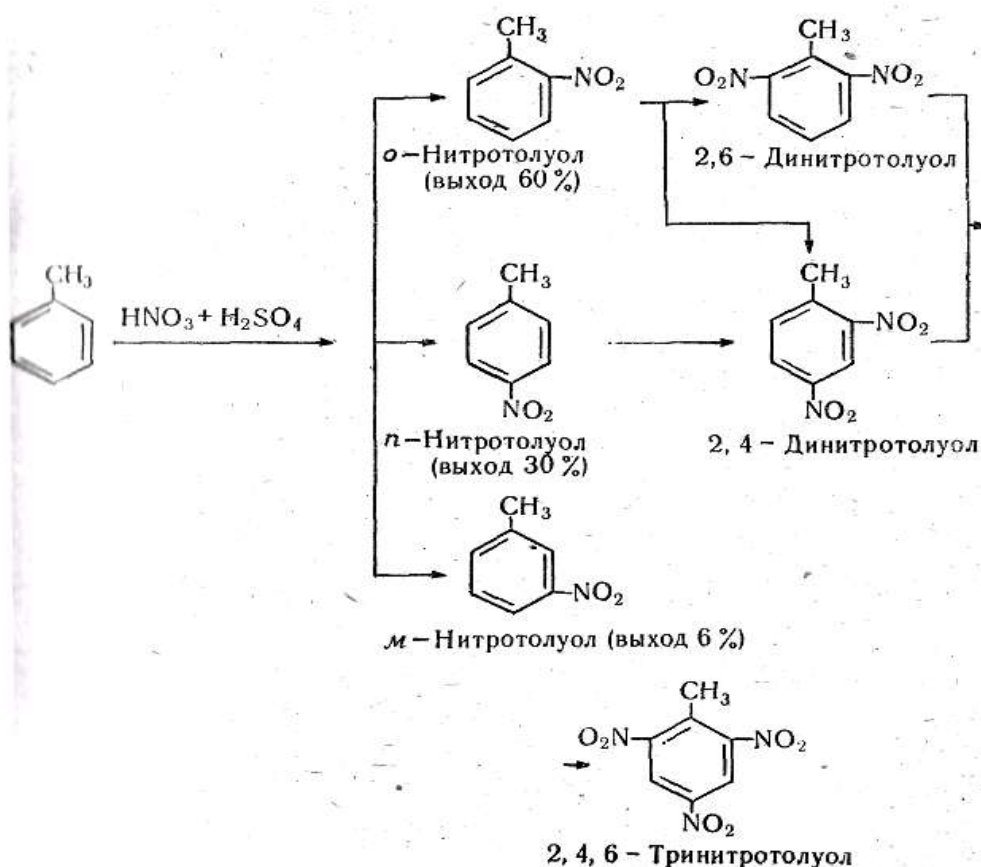
2,4,6-Тринитротолуол имеет техническое название **тротил** или **тол** и применяется в качестве весьма сильного взрывчатого вещества.

Этилбензол — бесцветная жидкость с температурой кипения 136 °С. Его запах напоминает запах бензола. При окислении этилбензола, как и при окислении толуола, получается бензойная кислота. Этилбензол применяется в больших количествах для синтеза

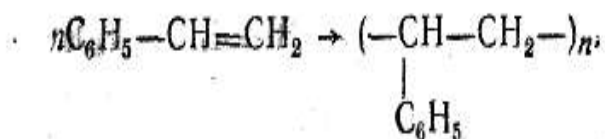
непредельного углеводорода – винилбензола, или стирола. Для этого этилбензол дегидрируют, пропуская пары его через трубки, наполненные смесью оксидов, например оксидов алюминия и хрома ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), при температуре около 650°C :



Радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ называется **винилом**.



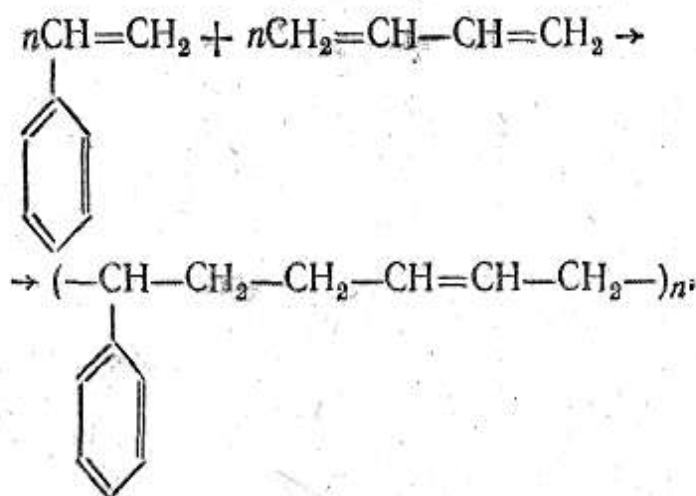
Стирол – бесцветная жидкость, с температурой, кипения 145°C . Легко полимеризуется (иногда, даже самопроизвольно). При нагревании и применении инициаторов (катализаторов) процесс полимеризации протекает быстро и сопровождается образованием полистирола:



Полистирол представляет собой бесцветную твердую

пластмассу, обладающую хорошими электроизоляционными свойствами. Из него изготавливают различные изделия: электро- и радиодетали, трубы, краны, посуду и др. Его применяют также для производства пенопластов.

Стирол легко сополимеризуется с другими мономерами: бутадиеном, метилметакрилатом и др. Наибольшее практическое значение имеет сополимер бутадиена со стиролом, называемый *бутадиенстирольным*:



Бутадиенстирольный каучук относится к каучукам общего типа. В зависимости от соотношения бутадиена и стирола при полимеризации образуется каучук с различными физико-химическими свойствами. Этот каучук прочнее натрийбутадиенового каучука и применяется для изготовления автомобильных покрышек и камер, различных технических изделий, эбонита и др.

До последнего времени приблизительно 80 % мирового производства синтетического каучука составляло производство бутадиен-стирольного каучука.

2.7. Техносферная опасность производств по получению и переработке углеводородов

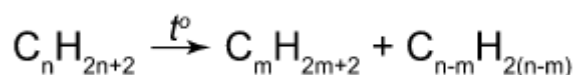
Рассмотрим основные способы получения углеводородов. Углеводороды разных классов (алканы, алкены, алкины, алкадиены, арены) можно получать следующими способами.

Все углеводороды можно получать из природных источников: природного газа, нефти, угля и торфа и др.

Получение алканов

Крекинг алканов с изначально большей длиной цепи

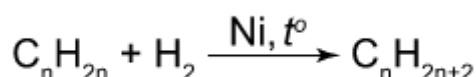
Процесс, используемый в промышленности, протекает в интервале температур 450-500°C в присутствии катализатора и при температуре 500-700°C в отсутствие катализатора:



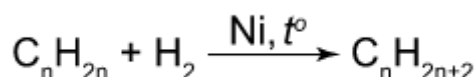
Важность промышленного процесса крекинга заключается в том, что он позволяет повысить выход бензина из тяжелых фракций нефти, которые не представляют существенной ценности сами по себе.

Гидрирование непредельных углеводородов

- *алкенов:*

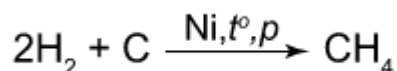


- *алкинов и алкадиенов:*



Газификация каменного угля

в присутствии никелевого катализатора при повышенных температуре и давлении может быть использована для получения метана:



Процесс Фишера-Тропша

С помощью данного метода могут быть получены предельные углеводороды нормального строения, т.е. алканы. Синтез алканов осуществляют, используя синтез-газ (смеси угарного газа CO и водорода H₂), который пропускают через катализаторы при высоких температуре и давлении:



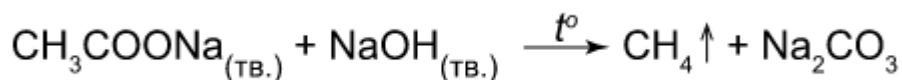
Реакция Вюрца

С помощью данной реакции могут быть получены углеводороды с большим числом атомов углерода в цепи, чем в исходных углеводородах. Реакция протекает при действии на галогеналканы металлического натрия:



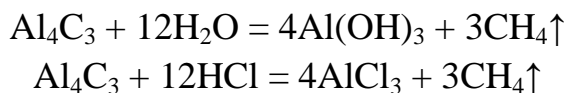
Декарбоксилирование солей карбоновых кислот

Сплавление твердых солей карбоновых кислот со щелочами приводит к реакции декарбоксилирования, при этом образуются углеводород с меньшим числом атомов углерода и карбонат металла (реакция Дюма):



Гидролиз карбида алюминия

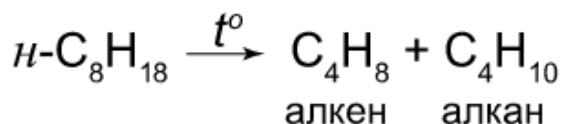
Взаимодействие карбида алюминия с водой, а также кислотами-неокислителями приводит к образованию метана:



Получение алкенов

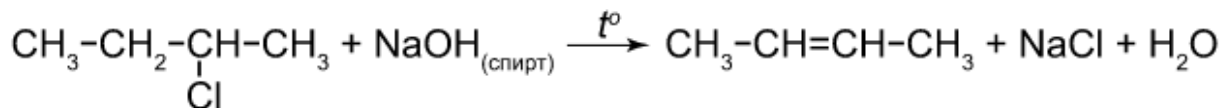
Крекинг алканов

Реакция в общем виде уже была рассмотрена выше (получение алканов). Пример реакции крекинга:



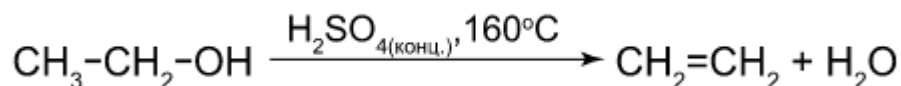
Дегидрогалогенирование галогеналканов

Дегидрогалогенирование галогеналканов протекает при действии на них спиртового раствора щелочи:



Дегидратация спиртов

Данный процесс протекает в присутствии концентрированной серной кислоты и нагревании до температуры более 140°C:



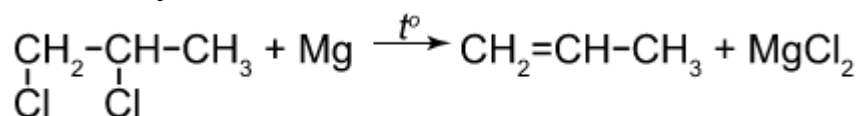
Обратите внимание, что и в случае дегидратации, и в случае

дегидрогалогенирования отщепление низкомолекулярного продукта (воды или галогеноводорода) происходит по правилу Зайцева: водород отщепляется от менее гидрированного атома углерода.

Дегалогенирование вицинальных дигалогеналканов

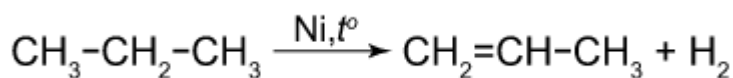
Вицинальными дигалогеналканами называют такие производные углеводородов, у которых атомы хлора прикреплены к соседним атомам углеродной цепи.

Дегидрогалогенирование вицинальных галогеналканов можно осуществить, используя цинк или магний:



Дегидрирование алканов

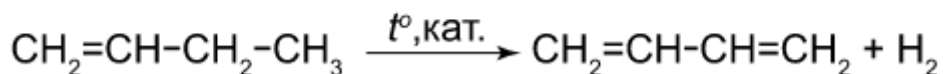
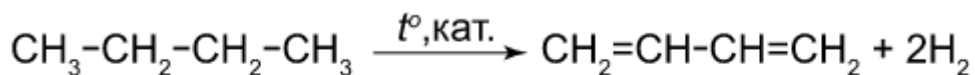
Пропускание алканов над катализатором (Ni, Pt, Pd, Al₂O₃ или Cr₂O₃) при высокой температуре (400-600°C) приводит к образованию соответствующих алкенов:



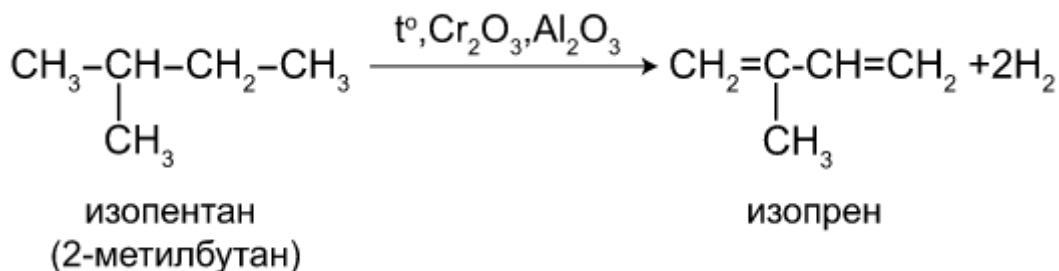
Получение алкадиенов

Дегидрирование бутана и бутена-1

В настоящий момент основным методом производства бутадиена-1,3 (дивинила) является каталитическое дегидрирование бутана, а также бутена-1, содержащихся в газах вторичной переработки нефти. Процесс проводят в присутствии катализатора на основе оксида хрома (III) при 500-650°C:

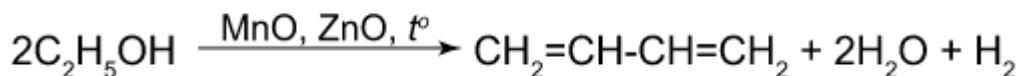


Действием высоких температур в присутствии катализаторов на изопентан (2-метилбутан) получают промышленно важный продукт – изопрен (исходное вещество для получения так называемого «натурального» каучука):



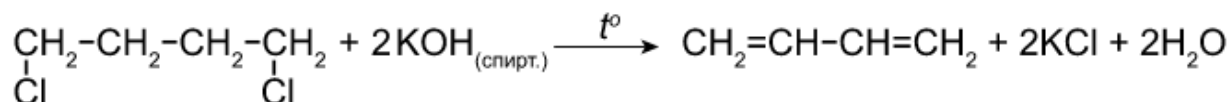
Метод Лебедева

Ранее (в Советском Союзе) бутадиен-1,3 получали по методу Лебедева из этанола:



Дегидрогалогенирование дигалогензамещенных алканов

Осуществляется действием на галогенпроизводные спиртового раствора щелочи:

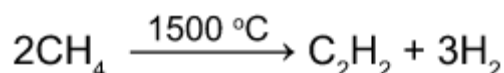


Получение алкинов

Получение ацетилена

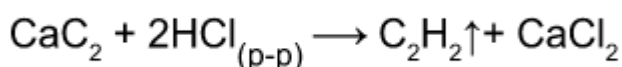
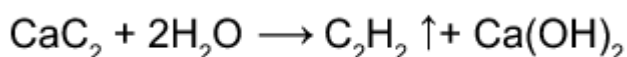
Пиролиз метана

При нагревании до температуры 1200-1500°C метан подвергается реакции дегидрирования с одновременным удваиванием углеродной цепи – образуются ацетилен и водород:

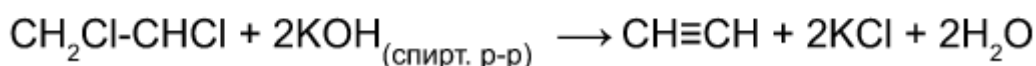
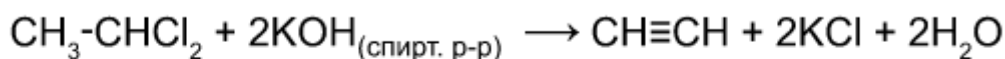


Гидролиз карбидов щелочных и щелочноземельных металлов

Действием на карбиды щелочных и щелочно-земельных металлов воды или кислот-неокислителей в лаборатории получают ацетилен. Наиболее дешев и, как следствие, наиболее доступен для использования карбид кальция:

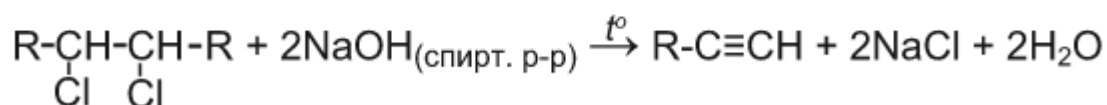
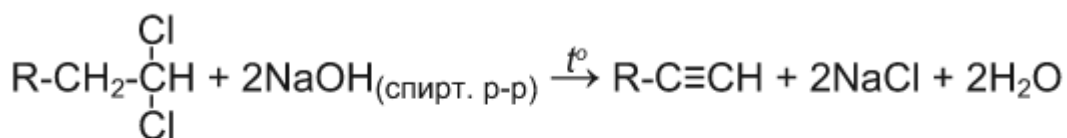


Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

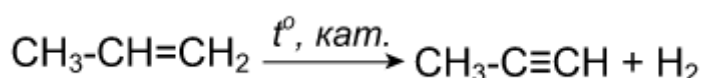


Получение гомологов ацетилена

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:



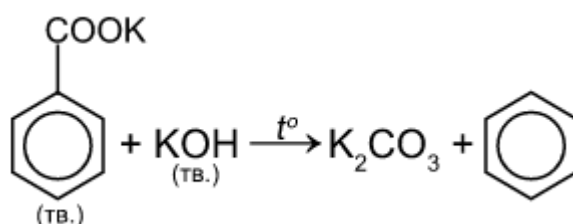
Дегидрирование алканов и алкенов:



Получение ароматических углеводородов (аренов)

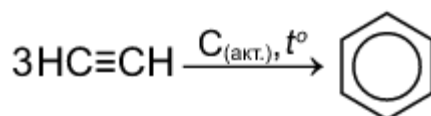
Декарбоксилирование солей ароматических карбоновых кислот

Сплавлением солей ароматических карбоновых кислот со щелочами удается получить ароматические углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле по сравнению с исходной солью:

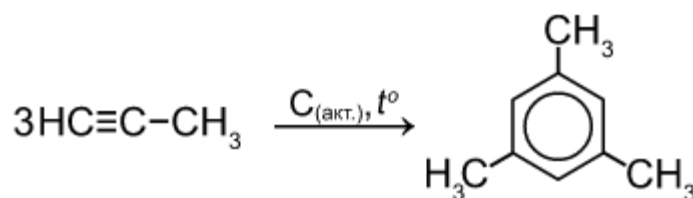


Тримеризация ацетилена

При пропускании ацетилена при температуре 400°C над активированным углем с хорошим выходом образуется бензол:



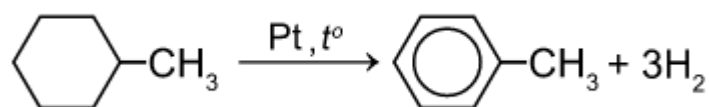
Аналогичным способом можно получать симметричные триалкилзамещенные бензолы из гомологов ацетилена. Например:



Дегидрирование гомологов циклогексана

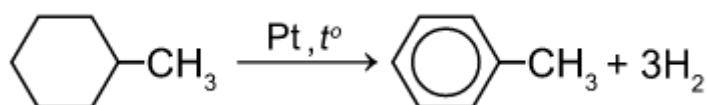
При действии на циклоалканы с 6-ю атомами углерода в цикле высокой температуры в присутствии платины происходит дегидрирование с

образованием соответствующего ароматического углеводорода:



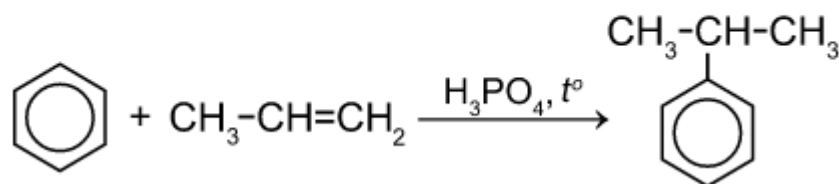
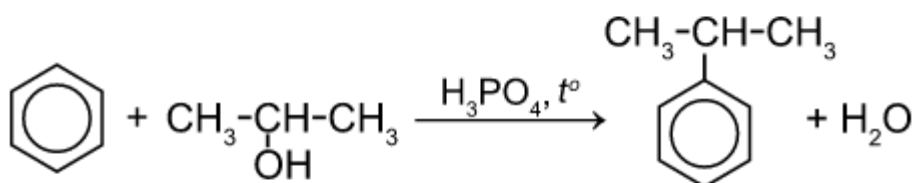
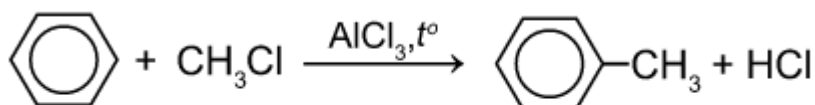
Дегидроциклизация

Также возможно получение ароматических углеводородов из углеводородов нециклического строения при наличии углеродной цепи с длиной в 6 или более атомов углерода (дегидроциклизация). Процесс осуществляют при высоких температурах в присутствии платины или любого другого катализатора гидрирования-дегидрирования (Pd, Ni):



Алкилирование

Получение гомологов бензола алкилированием ароматических углеводородов хлорпроизводными алканов, алкенами или спиртами:



Опасность перечисленных технологических процессов определяет:

- 1. Применение в качестве сырья и реагентов жидких, газообразных токсичных углеводородов предельного и непредельного ряда, имеющих низкий нижний предел воспламенения и достаточно широкий диапазон между нижним и

верхним пределами воспламенения некоторых продуктов (водород, этилен).

- 2. Возможность завышения допустимых параметров в аппаратах и трубопроводах, в связи с чем возможен разрыв, нарушение герметичности торцевых и сальниковых уплотнений в аппаратах, насосно-компрессорном оборудовании и выход пожаровзрывоопасных продуктов в атмосферу.

- 3. Наличие тока высокого напряжения до 6 кВ.

- 4. Возможность поражения электрическим током при нарушении изоляции и заземления в электрических устройствах, статическим электричеством и проявлением молний, возможность термических ожогов.

- 5. Возможность получения острых отравлений из-за неприменения средств газозащиты при проведении газоопасных работ, разгерметизации трубопроводов и аппаратов, когда в атмосферу выделяются газы, пары, жидкости, пыли в количествах, превышающих ПДК.

- 6. Возможность загораний, пожаров из-за нарушений технологического режима, недостаточной и неправильной подготовки оборудования, трубопроводов к огневым работам.

- 7. Возможность самовозгорания полимеров, цеолитов, катализатора, пирофорных соединений при их выгрузке и чистке оборудования.

- 8. Наличие пара и едких жидкостей могут вызвать термические и химические ожоги.

- 9. Возможность выхода из строя насосов и компрессоров из-за наличия механических примесей в перекачиваемых продуктах.

- 10. Наличие оборудования с вращающимися и движущимися узлами и деталями, в связи с чем возможно травмирование обслуживающего персонала.

- 11. Возможность выбросов углеводородов в атмосферу при завышении давления в аппаратах и срабатывании ППК.

- 12. Возможность размораживания аппаратов и трубопроводов с токсичными и пожаровзрывоопасными продуктами.

• 13. Многие процессы и работающее оборудование создают повышенную вибрацию и шум, которые отрицательно действуют на работников.

В отделении пиролиза опасность обусловлена наличием газообразных и жидких углеводородов, высоких температур до 900°C, использованием в качестве хладагента жидкого аммиака, работой электрооборудования напряжением до 380 В.

Нефтехимия – отрасль техногенной деятельности, охватывающая научные исследования, строительство и эксплуатацию устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создание и работу предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа.

Глубокая переработка нефти может проходить по топливной, топливно-масляной или нефтехимической схеме. Нефтеперерабатывающие заводы в соответствии с первыми двумя схемами производят бензин, реактивное, дизельное, газотурбинное и котельное топливо, нефтяные масла, парафины, битумы и нефтяной кокс. Основными процессами нефтехимических производств являются пиролиз углеводородов нефтепереработки и синтез продуктов пиролиза.

Обезвоженная и обессоленная нефть в процессе атмосферной ректификации разделяется на прямогонные бензиновую, керосиновую и дизельную фракции. Бензиновые дистилляты на установке вторичной ректификации разделяются на три бензиновые фракции.

Бензин первой фракции отправляется на установку изомеризации. Бензин второй фракции направляют на установку каталитического риформинга для получения бензола, толуола и ксилола. Тяжелый бензин идет на получение высокооктановой составляющей моторных бензинов. Часть прямогонного бензина используется для пиролиза. Керосиновая и дизельная фракции очищаются от соединений серы на установках гидроочистки. Дизельные дистилляты депарафинизируются с получением жидких

парафинов и дизельного топлива.

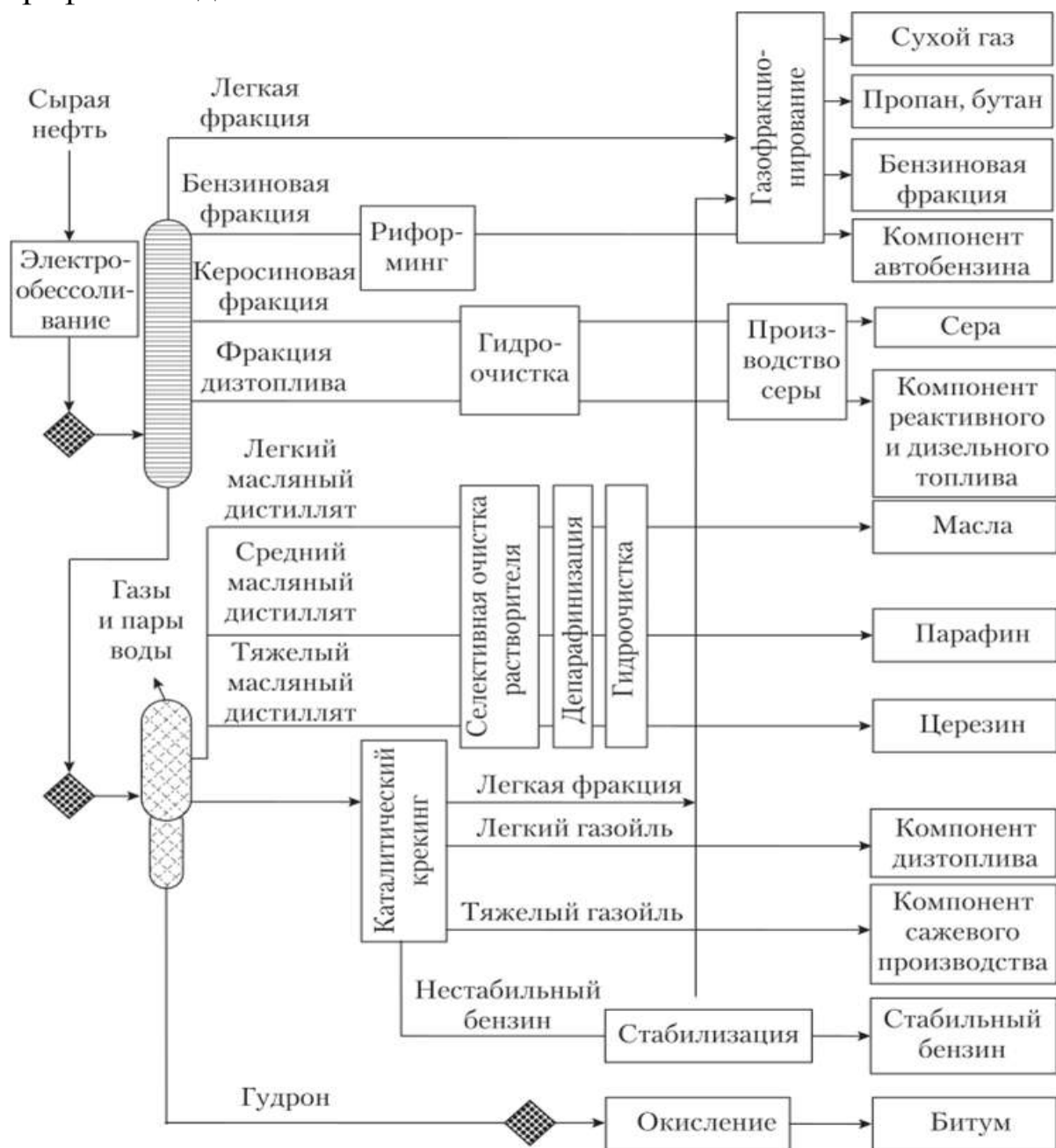


Схема нефтепереработки

Легкие углеводороды атмосферной ректификации нефти и каталитического риформинга перерабатываются на газофракционирующих установках с получением сжиженных пропана и бутана.

Прямогонный мазут используется как котельное топливо или направляется на вакуумную ректификацию для получения дистиллята и гудрона. Гудрон идет на установку производства битумов.

Вакуумный дистиллят мазута подвергается каталитическому крекингу или гидрокрекингу. При каталитическом крекинге получают углеводородный газ, бензин и газойли. При гидрокрекинге производят дополнительные количества бензиновой, керосиновой и дизельной фракций. Газы крекинга разделяют на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции. Они используются в процессах нефтехимических производств, в частности для получения ацетона, фенола, спиртов. Вакуумная ректификация мазута по топливно-масляной схеме кроме гудрона дает масляные фракции.

Установки пиролиза нефтехимических производств перерабатывают этан, сжиженные углеводородные газы, прямогонный бензин, продукты риформинга, газойли и др. с получением сырья для синтеза и нефтехимической продукции. Углеводородные газы подвергаются переработке на газоперерабатывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах. Предварительно их очищают и осушают, применяя процессы абсорбции, адсорбции и хемосорбции. При разделении углеводородов на составляющие проводят процессы ректификации, конденсации и сорбции. В состав газодифракционирующих установок входят ректификационные колонны, испарители, конденсаторы, рефлюксные емкости, насосы и другие устройства.

Оборудование нефтеперерабатывающих, нефтехимических и газоперерабатывающих производств включает в себя большое количество разновидностей аппаратов, машин, сосудов. Предприятия этих производств реализуют сложные высокоэнергетичные технологии.

Технетические компоненты техногенных систем нефтехимии являются источниками детерминированных и стохастических техногенных воздействий. К приемникам прямых и косвенных воздействий наряду с другими относятся антропогенные и биотические организмы окружающей среды.

Технетическими компонентами и техногенных систем

нефтехимии, *создающими* воздействия на антропоные и биотические организмы окружающей среды, становятся:

- 1) технические устройства и сооружения, используемые для строительства и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создания и работы предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа;

- 2) перерабатываемые нефть, жидкие углеводороды, попутный и природный газ;

- 3) технетические вещества и энергия, применяемые при переработке нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа;

- 4) отходы переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа.

Антропоные и биотические организмы окружающей среды являются приемниками *прямых детерминированных* техногенных воздействий, которые имеют следующие названия:

3. . ингаляционное воздействие технетических веществ, поступающих во вдыхаемый воздух:

- из устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, в том числе ингаляционное воздействие выбрасываемых в атмосферу продуктов сгорания *мазута*, сжигаемого в трубчатых печах для нагрева нефти,

- материалов и массивов веществ, входящих в состав перерабатываемых нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, включая ингаляционное воздействие паров *углеводородных дистиллятов*, образующихся при перегонке нефти,

- материалов и массивов веществ, входящих в состав отходов переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и

природного газа, в частности ингаляционное воздействие *сероводорода*, выделяющегося из нефти при ее очистке от серосодержащих соединений;

• 2) акустическое воздействие звуковой энергии устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, в том числе акустическое воздействие звуковой энергии *насосного оборудования* для перемещения нефти;

• 3) инфразвуковое воздействие колебательной энергии устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая инфразвуковое воздействие колебательной энергии роторной *ректификационной колонны* для переработки нефти;

• 4) вибрационное воздействие устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, в частности вибрационное воздействие *компрессора* для перемещения углеводородных газов при переработке нефти;

• 5) воздействие электромагнитного неионизирующего излучения устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, в том числе воздействие электромагнитного неионизирующего

излучения оборудования распределительного устройства *теплоэлектроцентрали* нефтеперерабатывающего завода.

Антропогенные и биотические организмы окружающей среды становятся приемниками *косвенных детерминированных* техногенных воздействий, которые имеют следующие наименования:

• 1) кожно-резорбтивное воздействие технетических веществ, поступающих в воду:

- • из устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая кожно-резорбтивное воздействие *фурфурола*, применяемого при селективной очистке масляных дистиллятов,

- • материалов и массивов веществ, входящих в состав перерабатываемых нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в частности кожно-резорбтивное воздействие *нефтяного сольвента*, получаемого в процессе каталитической ароматизации нефтяных фракций,

- • материалов и массивов веществ, входящих в состав отходов переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в том числе кожно-резорбтивное воздействие стоков *промышленных вод*, содержащих нефтепродукты;

• 2) пищеварительно-резорбтивное воздействие технических веществ, поступающих:

- • из устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая пищеварительно-резорбтивное воздействие *нитробензола*, применяемого при получении нефтяных масел,

- • материалов и массивов веществ, входящих в состав

перерабатываемых нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в частности пищеварительно-резорбтивное воздействие полициклических *ароматических углеводородов* в составе сырой нефти,

- • материалов и массивов веществ, входящих в состав отходов переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в том числе пищеварительно-резорбтивное воздействие *кислых гудронов*, образующихся при очистке нефтепродуктов, аппаратов и резервуаров концентрированной серной кислотой и представляющих собой высокотоксичные вязкие смолоподобные массы с тяжелыми углеводородами и серной кислотой;

- 3) тепловое воздействие массива воздуха, изменяющего температуру вследствие потерь энергии из устройств и сооружений, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая тепловое воздействие массива *воздуха*, повышающего температуру вследствие сжигания топлива в трубчатых печах для нагрева нефти.

Антропогенные и биотические организмы окружающей среды могут оказаться приемниками *стохастических* техногенных воздействий, которые имеют следующие названия:

- 1) электрическое воздействие тока, доставляемого на предприятия нефтеперерабатывающих, нефтехимических и газоперерабатывающих производств, вследствие происшествий на кабельных и воздушных линиях электропередачи, в частности электрическое воздействие *переменного тока* кабельных линий класса напряжения 10 кВ вследствие косвенного прикосновения;

- 2) взрывное воздействие оборудования под давлением, применяемого при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют

устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, в том числе взрывное воздействие аварийного *паропровода*, подающего водяной пар на подогрев нефти, вследствие взрывной разгерметизации;

• 3) пожарное воздействие вследствие горения:

- • технетических веществ и материалов, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая пожарное воздействие вследствие горения *нитробензола*, применяемого при получении масел,

- • перерабатываемых нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в частности пожарное воздействие вследствие горения *сырой нефти*, хранимой в резервуарах НПЗ,

- • технетических веществ, входящих в состав отходов переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в том числе пожарное воздействие вследствие горения *нефтепродуктов*, уловленных в нефтеотделителях систем оборотного водоснабжения;

• 4) взрывное воздействие вследствие дефлаграции и детонации:

- • технетических веществ и материалов, используемых при строительстве и эксплуатации устройств и сооружений по глубокой переработке углеводородного сырья, создании и работе предприятий, которые эксплуатируют устройства и сооружения по химической переработке нефти, жидких углеводородов и газа, включая взрывное воздействие вследствие дефлаграции *углеводородных газов*, выбрасываемых через факельные устройства,

- • технетических веществ, входящих в состав перерабатываемых нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в частности взрывное воздействие вследствие дефлаграции *паров бензина* в резервуаре светлых нефтепродуктов,

о • технетических веществ, входящих в состав отходов переработки нефти, жидких углеводородов, попутного и природного газа, в том числе взрывное воздействие вследствие дефлаграции *углеводородных газов*, накапливающихся в колодцах отведения жидких стоков.

Указанные воздействия становятся опасными, если их уровни превышают предельно допустимые.

Уровни техногенных воздействий систем нефтехимии на окружающую среду коррелируются с глубиной переработки нефтяного сырья и приведенными количествами произведенных нефтепродуктов.

Вопросы для самоконтроля

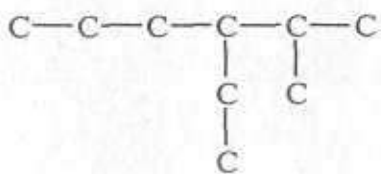
1. Особенности номенклатуры алканов.
2. Особенности номенклатуры непридельных углеводородов.
3. Особенности номенклатуры ароматических.
4. Каковы физические свойства алканов?
5. Каковы химические свойства алканов?
6. Применение алканов.
7. Какие способы получения алканов Вы знаете?
8. Каковы особенности строения алкенов?
9. Каковы особенности строения алкинов?
10. Каковы особенности строения алкодиенов?
11. Применение непредельных.
12. Получение непредельных.
13. Химические свойства непредельных.
14. Физические свойства непредельных.
15. Свойства циклопарафинов.
16. Свойства ароматических углеводородов.
17. Особенности синтеза алканов
18. Применение непридельных углеводородов.
19. Каковы химические свойства аренов

20. Значение алканов в современной технологии
21. Значение непредельных углеводородов в современной технологии
22. Значение аренов в современной технологии
23. Особенности синтеза непредельных углеводородов
24. Применение непредельных углеводородов
25. Значение непредельных углеводородов в современной технологии
26. Особенности синтеза ароматических углеводородов
27. Применение ароматических углеводородов
28. Значение ароматических углеводородов в современной технологии
29. Техносферная опасность производств по получению и переработке углеводородов.
30. Перечислите что определяет опасности технологического процесса

Тесты

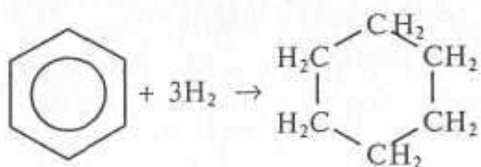
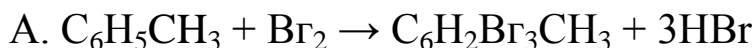
ВАРИАНТ 1

1. В органических соединениях углерод имеет валентность
А. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.
2. Как называется по международной номенклатуре предельный углеводород, имеющий углеродный скелет

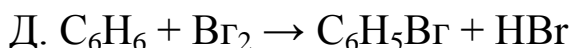
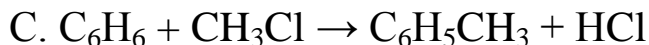


- А. 3-этил-2-метилгексан В. 2-метил-3-этилгексан
С. 2-метил-3-пропилпентан Д. 3-изопропилгексан
3. При полном сгорании гексана образуется
А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород

4. Какая реакция соответствует реакции замещения метилбензола



B. _____



5. Полимеры получают методами

A. Галогенированием В. Гидрированием

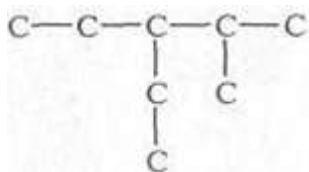
С. Нитрованием Д. Полимеризации и поликонденсации

ВАРИАНТ 2

1. В органических соединениях хлор имеет валентность

A. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.

2. Как называется по международной номенклатуре предельный углеводород, имеющий углеродный скелет



A. 3-этил-2-метилгексан **В. 2-метил-3-этилпентан**

С. 2-метил-3-пропилпентан Д. 3-изопропилгексан

3. При полном сгорании толуола образуется

A. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода

С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород

4. Взаимодействие алкана с хлором называется

A. Гидрированием В. Нитрованием

С. дегидрированием Д. галогенированием

5. Число изомеров для бутана

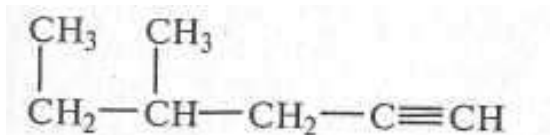
A. 2 В. 1 С. 3 Д. 4

ВАРИАНТ 3

1. В органических соединениях кислород имеет валентность

A. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.

2. Как называется по современным международным правилам непредельный углеводород:



А. 4,5-диметилпентин-1 В. 4-метилгексин-2

С. 4-метилгексин-1 Д. 3-метил пентин-1

3. При полном сгорании пропина образуется

А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода

С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород

4. При дигидрировании

А. Присоединяется водород В. Отщепляется водород

С. Присоединяется вода Д. Отщепляется вода

4. Крекинг это процесс

А. Выделение водорода из молекулы

В. Отщепления галогенводорода

С. Термического разложения углеводорода

Д. Взаимодействия с азотной кислотой

5. Процесс нитрования проводят в присутствии

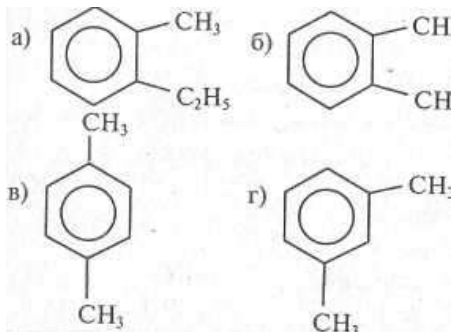
А. Азота В. Азотной кислоты С. Азотистой кислоты Д. Нитратов

ВАРИАНТ 4

1. В органических соединениях фтор имеет валентность

А. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.

2. Какой формуле соответствует название 1,2-диметилбензол:



А. В. С. Д.

3. При полном сгорании пропилена образуется

А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода

- С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. При гидрировании
А. Присоединяется водород В. Отщепляется водород
С. Присоединяется вода Д. Отщепляется вода
5. Их бутадиена-1,3 получают
А. каучук В. полистирол С. полиэтилен Д. сажу

ВАРИАНТ 5

1. В органических соединениях бром имеет валентность
А. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.
2. Какая из формул соответствует названию пропин-1?
А. $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ В. $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании ацетиленов образуется
А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для алкадиенов углеводородов характерны реакции:
А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. При гидрогалогенировании
А. Присоединяется галогенводород В. Отщепляется вода
С. Присоединяется вода Д. Отщепляется галогенводород

ВАРИАНТ 6

1. В органических соединениях водород имеет валентность
А. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.
2. Какая из формул соответствует названию бутин-1?
А. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ В. $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании бензина образуется
А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для алкинов углеводородов характерны реакции:
А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. Единое π -облако в бензоле образовано

А. 3 р-облаков В. 6 р-облаков С. 2 р-облаков Д. 4 р-облаков

ВАРИАНТ 7

1. В органических соединениях иод имеет валентность
А. 4. В. 2. С. 1. Д. 6.
2. Какая из формул соответствует названию бутен-1?
А. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ В. $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании этилена образуется
А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для алкенов углеводородов характерны реакции:
А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. При дегидрогалогенировании
А. Присоединяется галогенводород В. Отщепляется вода
С. Присоединяется вода Д. Отщепляется галогенводород

ВАРИАНТ 8

1. Бутил относится к
А. Алканам. В. алкенам. С. алкинам. Д. радикалам.
2. Какая из формул соответствует названию пентен-2?
А. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ В. $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании пропана образуется
А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для алканов углеводородов характерны реакции:
А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. Из метана получают сажу путем
А. Окислением В. галогенированием С. пиролиза Д. нитрованием

ВАРИАНТ 9

1. Этил относится к
А. Алканам. В. алкенам. С. алкинам. Д. радикалам.

2. Какая из формул соответствует названию гексен-1?
- А. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ В. $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании этана образуется
- А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для предельных углеводородов характерны реакции:
- А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. Из этилена получают полимер
- А. Полиэтилен В. полистирол С. бензин Д. этен

ВАРИАНТ 10

1. Гексил относится к
- А. Алканам. В. алкенам. С. алкинам. Д. радикалам.
2. Какая из формул соответствует названию гексен-2?
- А. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ В. $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
С. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ Д. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$
3. При полном сгорании метана образуется
- А. Угарный газ и вода В. Углекислый газ и вода
С. Водород и углекислый газ Д. Сажа и водород
4. Для непредельных углеводородов характерны реакции:
- А. замещения В. обмена С. разложения Д. присоединения
5. На первом этапе гидрирования бутадиена-1,3 образуется
- А. Бутен-2 В. Бутен-1 С. Бутин-1 Д. Бутан

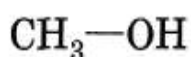
ТЕМА 3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Строение и свойства спиртов

Спиртами (или алканолами) называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных (окси-) групп (групп $-\text{OH}$), соединенных с углеводородным радикалом.

Строение. По числу гидроксильных групп (атомности) спирты делятся на:

- *одноатомные*, например:

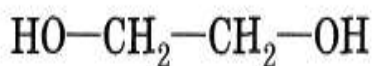


метанол
метиловый спирт

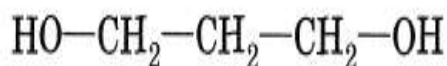


этанол
этиловый спирт

- *двухатомные (гликоли)*, например:

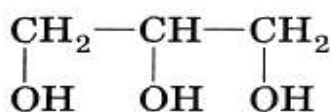


этандиол-1,2
этиленгликоль



пропандиол-1,3

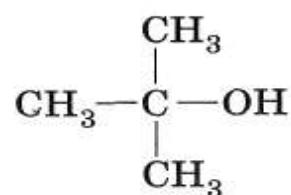
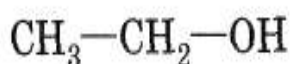
- *трехатомные*, например:



пропантриол-1,2,3 глицерин

По характеру углеводородного радикала выделяют следующие спирты:

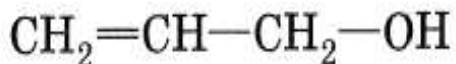
- *предельные, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы*, например:



этанол

2-метилпропанол-2

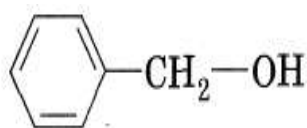
• *непредельные*, содержащие в молекуле кратные (двойные и тройные) связи между атомами углерода, например:



пропен-2-ол-1

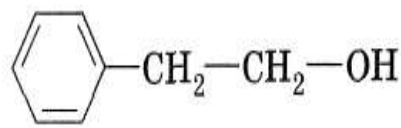
аллиловый спирт

• *ароматические*, т. е. спирты, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксильную группу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:



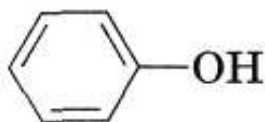
фенилметанол

бензиловый спирт



2-фенилэтанол

Органические вещества, содержащие в молекуле гидроксильные группы, связанные непосредственно с атомом углерода бензольного кольца, существенно отличаются по химическим свойствам от спиртов и поэтому выделяются в самостоятельный класс органических соединений – **фенолы**. Например,

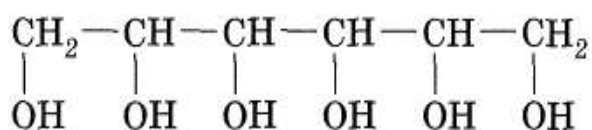


гидроксibenзол

фенол

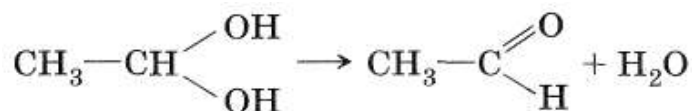
Подробнее со строением, свойствами и применением фенолов мы познакомимся позже.

Существуют и полиатомные (многоатомные) спирты, содержащие более трех гидроксильных групп в молекуле. Например, простейший шестиатомный спирт гексаол (сорбит):

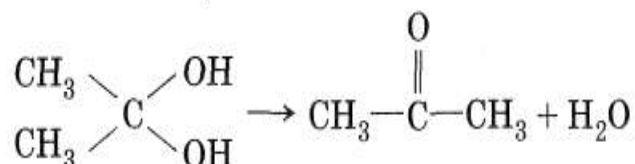


Следует заметить, что спирты, содержащие две гидроксильные

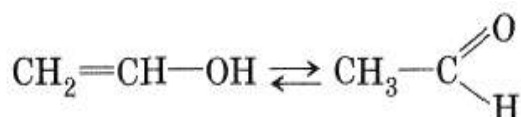
группы при одном атоме углерода, неустойчивы и самопроизвольно разлагаются (подвергаются перегруппировке атомов) с образованием альдегидов и кетонов:



или

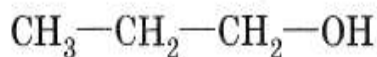


Непредельные спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, называются енолами. Нетрудно догадаться, что название этого класса соединений образовано из суффиксов –ен и –ол, указывающих на присутствие в молекулах двойной связи и гидроксильной группы. Енолы, как правило, неустойчивы и самопроизвольно превращаются (изомеризируются) в карбонильные соединения – альдегиды и кетоны. Эта реакция обратима, сам процесс называют *кетоенольной таутомерией*. Так, простейший енол – виниловый спирт чрезвычайно быстро изомеризуется в уксусный альдегид:



По характеру атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты делятся на:

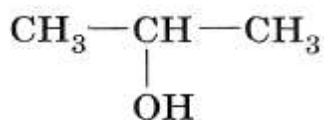
- *первичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, например:



пропанол-1

н-пропиловый спирт

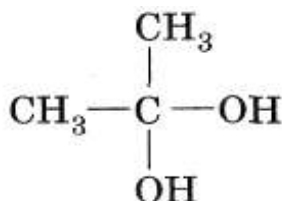
- *вторичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода, например:



пропанол-2

изопропиловый спирт

• *третичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода, например:



2-метилпропанол-2

трет-бутиловый спирт

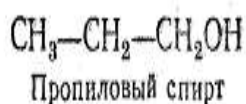
Следовательно, спирты – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональную группу –ОН, называемую *гидроксильной* или *оксигруппой*.

Гидроксильная группа обуславливает химические свойства спиртов. В молекулах спиртов может быть несколько гидроксильных групп. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты делят на *одноатомные* (одна гидроксильная группа), *двухатомные* (две гидроксильные группы), *трехатомные* (три гидроксильные группы) и т. д.

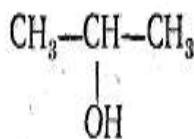
Спирты образуют гомологический ряд, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на гомологическую разность –CH₂.

Общая формула предельных одноатомных спиртов C_nH_{2n}ОН, или ROH, где R – углеводородный радикал.

В гомологическом ряду спиртов, имеют место два вида изомерии: *изомерия цепи* и *изомерия положения*. Начиная с пропилового спирта появляются, изомеры, которые отличаются положением гидроксильной группы:



Пропиловый спирт



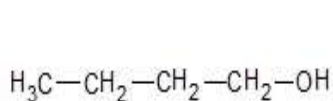
Изопропиловый спирт

Углеродные атомы делятся на первичные, вторичные, третичные и четвертичные. Первичным называется углеродный атом, который связан с другим углеродным атомом одной валентностью; вторичный углеродный атом связан с двумя другими углеродными атомами двумя валентностями, третичный – связан тремя валентностями, а четвертичный – четырьмя.

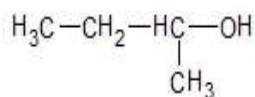
В зависимости от того, при каком углеродном атоме стоит гидроксильная группа, различают **первичные, вторичные и третичные** спирты.

В первичных спиртах гидроксильная группа находится у первичного углеродного атома, во вторичных – у вторичного углеродного атома, а в третичных – у третичного углеродного атома.

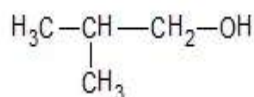
Бутиловый спирт может существовать в виде четырех изомеров:



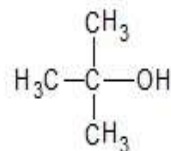
бутанол-1



бутанол-2



2-метилпропанол-1



2-метилпропанол-2

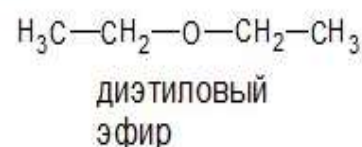
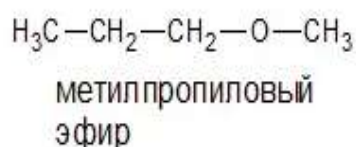
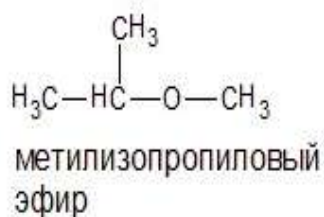
Бутанол-1 или нормальный бутиловый спирт имеет температуру кипения 118 °С.

Бутанол-2 или вторичный бутиловый спирт имеет температуру кипения 100 °С.

2-метилпропанол-1 или изобутиловый спирт имеет температуру кипения 108 °С.

2-метилпропанол-2 или третичный бутиловый спирт имеет температуру кипения 83 °С.

Так же изомерами вышеперечисленных спиртов будут следующие эфиры:



Название спиртов производится в соответствии с:

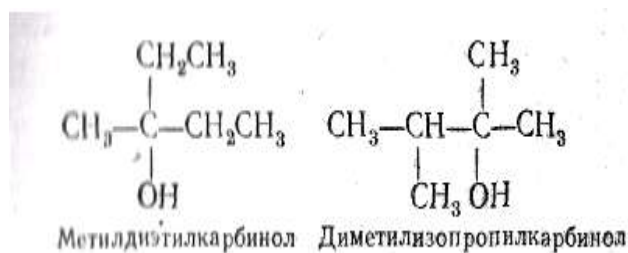
3. . рациональной номенклатурой, согласно которой более сложные вещества рассматриваются как производные первого члена гомологического ряда или производятся от названия радикалов, например:

Гомологический ряд одноатомных спиртов (алканолов)

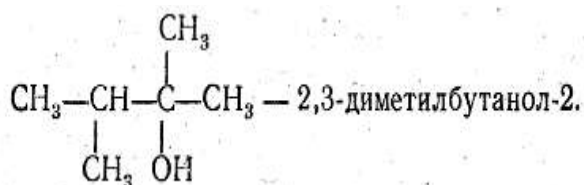
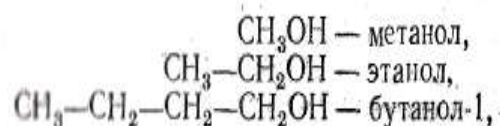
Формула спирта	Заместительная номенклатура	Радикально-функциональная номенклатура
CH_3OH	метанол	метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этанол	этиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	пропанол	пропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	бутанол	бутиловый спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	пентанол	амиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	гексанол	гексиловый спирт
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	гептанол	гептиловый спирт
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	октанол	октиловый спирт
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	нонанол	нониловый спирт
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	деканол	дециловый спирт

Простейшим спиртом является метиловый спирт, называемый также **карбинолом**.

В более сложных случаях спирты рассматриваются как производные карбинола, в котором один или несколько водородных атомов при углеродном атоме замещены на радикалы:



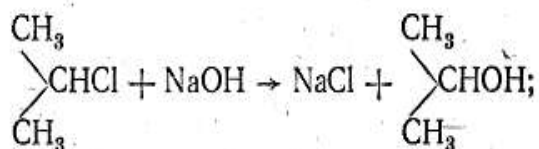
2) международной номенклатурой, в основу которой положены названия соответствующих углеводородов с прибавлением окончания **–ол**, например:



Общие способы получения спиртов. Спирты могут быть получены **синтетическими** и **биохимическими** методами.

К **синтетическим** методам можно отнести:

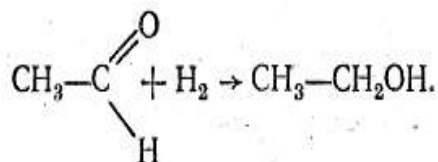
1) гидролиз галогенпроизводных при действии водного раствора щелочи:



2) гидратационепредельных соединений. Путем гидратации этилена получается этиловый спирт. Из других олефинов образуются вторичные и третичные спирты. При гидратации ацетилен

образуется уксусный альдегид, который путем восстановления может быть превращен в этиловый спирт;

3) восстановление альдегидов и кетонов:



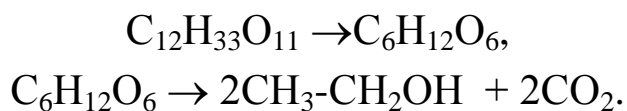
К *биохимическому* методу относится получение спиртов при брожении сахаристых веществ в присутствии дрожжей.

Исходными веществами для получения спиртов служат: сахар и продукты, содержащие сахар (виноград, различные плоды); природные продукты, содержащие крахмал (картофель, хлебные злаки – рожь, пшеница, кукуруза); древесина (древесина содержит полисахарид целлюлозу).

Перед брожением производят осахаривание продуктов, содержащих крахмал или целлюлозу. Для этого картофель или злаки измельчают и обрабатывают перегретым паром при температуре 140-150 °С. Затем в охлажденную до 60 °С массу добавляют солод (проросшие, высушенные и размолотые зерна ячменя), который содержит фермент диастазу. Под влиянием диастазы при температуре около 60 °С крахмал превращается в солодовый сахар (мальтозу) $C_{12}H_{33}O_{11}$.

Осахаривание древесины проводят нагреванием ее с разбавленной серной кислотой под давлением. При этом целлюлоза древесины превращается в глюкозу $C_6H_{12}O_6$.

К осахаренному раствору при температуре около 30 °С прибавляют дрожжи. Под влиянием ферментов, которые содержатся в дрожжах, происходит брожение. Брожение заключается в гидролизе молекулы солодового сахара на две молекулы глюкозы и в распаде глюкозы на этиловый спирт и углекислый газ по схеме:



После брожения получается бражка – жидкость, содержащая около 18 % этилового спирта, немного уксусного альдегида и некоторое количество высших спиртов. Последние образуются при распаде белковых веществ. Бражку подвергают перегонке. При этом вначале отгоняется уксусный альдегид, затем этиловый спирт-сырец (90-95 %-ный), после чего перегоняется смесь высших спиртов, называемая *сивушным маслом*. Остаток после отгонки спиртов называется *бардой* и применяется в качестве корма для

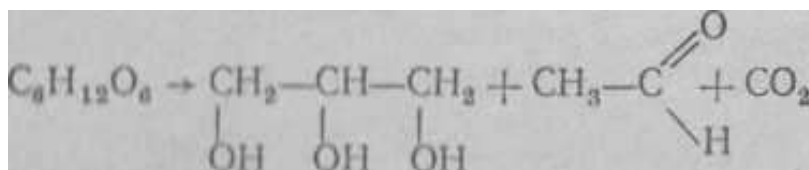
скота.

Спирт-сырец подвергают повторной перегонке (ректификации). При этом получают 95,5 %-ный спирт-ректификат.

Из сивушного масла выделяют пропиловый, изобутиловый, изоамиловый и другие спирты. Из 1 тонны картофеля и 40 кг ячменя получают 130 л спирта и 90 кг углекислого газа. Их 1 тонны древесных опилок получают также около 130 л спирта.

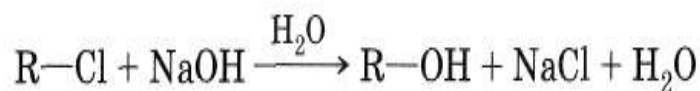
Этиловый спирт получаемый из древесных опилок (гидролизный спирт), обычно содержит некоторое количество метилового спирта, который очень ядовит поэтому его применяют только для технических целей.

Если брожение сахаристых веществ проводить в присутствии, сульфита натрия Na_2SO_3 , то процесс протекает иначе. В результате брожения получают глицерин, уксусный альдегид и углекислый газ:



Таким образом, можно выделить следующие способы получения спиртов:

3. . Гидролиз галогеналканов. Вы уже знаете, что образование галогеналканов при взаимодействии спиртов с галогеноводородами – обратимая реакция. Поэтому понятно, что спирты могут быть получены при *гидролизе галогеналканов* – реакции этих соединений с водой:



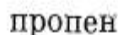
Многоатомные спирты можно получить при гидролизе галогеналканов, содержащих более одного атома галогена в молекуле. Например:



молекулы алкена – уже знакома вам, например:



ЭТАНОЛ



пропанол-2

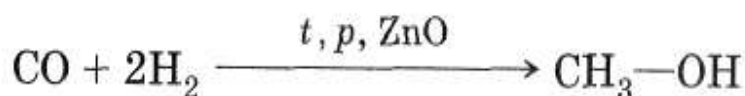


спирт

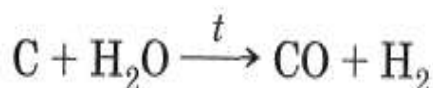


3. . Специфические способы получения спиртов.

Некоторые спирты получают характерными только для них способами. Так, метанол в промышленности получают при взаимодействии водорода с оксидом углерода(II) (угарным газом) при повышенном давлении и высокой температуре на поверхности катализатора (оксида цинка):

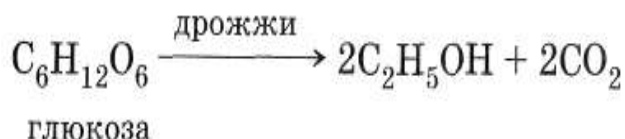


Необходимую для этой реакции смесь угарного газа и водорода, называемую также (подумайте почему!) «синтез-газ», получают при пропускании паров воды над раскаленным углем:



3. . Брожение глюкозы. Этот способ получения этилового

(винного) спирта известен человеку с древнейших времен:



Рассмотрим реакцию получения спиртов из галогеналканов – реакцию гидролиза галогенпроизводных углеводородов. Ее обычно проводят в щелочной среде. Выделяющаяся бромоводородная кислота нейтрализуется, и реакция протекает практически до конца.

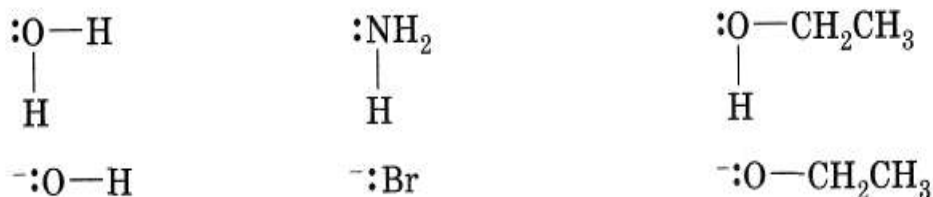


Эта реакция, как и многие другие, протекает по механизму *нуклеофильного замещения*.

Это реакции, основной стадией которых является замещение, протекающее под воздействием *нуклеофильной частицы*.

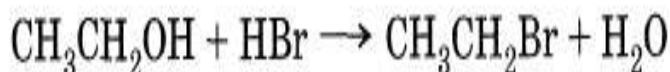
Напомним, что нуклеофильной частицей является молекула или ион, имеющая неподеленную электронную пару и способная притягиваться к «положительному заряду» - участкам молекулы с пониженной электронной плотностью.

Наиболее распространенными нуклеофильными частицами являются молекулы аммиака, воды, спирта или анионы (гидроксил, галогенид, алкоксид-ион):

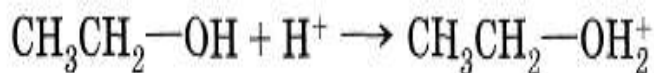


Частицу (атом или группу атомов), замещаемую в результате реакции на нуклеофил, называют *уходящей группой*.

Замещение гидроксильной группы спирта на галогенид-ион также протекает по механизму нуклеофильного замещения:

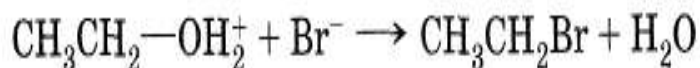


Интересно, что эта реакция начинается с присоединения катиона водорода к атому кислорода, содержащегося в гидроксильной группе:



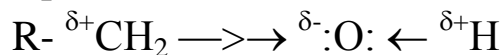
Под действием присоединившегося положительно заряженного иона связь С-О еще больше смещается в сторону кислорода, эффективный положительный заряд на атоме углерода увеличивается.

Это приводит к тому, что нуклеофильное замещение на галогенид-ион происходит гораздо легче, а отщепляется под действием нуклеофил а молекула воды.



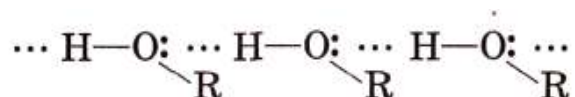
Физические свойства спиртов. Атом кислорода, входящий в гидроксильную группу молекул спиртов, резко отличается от атомов водорода и углерода по способности притягивать и удерживать электронные пары. Благодаря этому в молекулах

спиртов имеются полярные связи C-O и O-H.



Учитывая полярность связи O-H и значительный частичный положительный заряд, локализованный (сосредоточенный) на атоме водорода, говорят, что водород гидроксильной группы имеет «кислотный» характер. Этим он резко отличается от атомов водорода, входящих в углеводородный радикал.

Необходимо отметить, что атом кислорода гидроксильной группы имеет частичный отрицательный заряд и две неподеленные электронные пары, что дает возможность спиртам образовывать особые, так называемые водородные связи между молекулами (рис. 1). Водородные связи возникают при взаимодействии частично положительно заряженного атома водорода одной молекулы спирта и частично отрицательно заряженного атома кислорода другой молекулы. Именно благодаря водородным связям между молекулами спирты имеют аномально высокие для своей молекулярной массы температуры кипения. Так, пропан с относительной молекулярной массой 44 при обычных условиях является газом, а простейший из спиртов – метанол, имея относительную молекулярную массу 32, в обычных условиях жидкость.

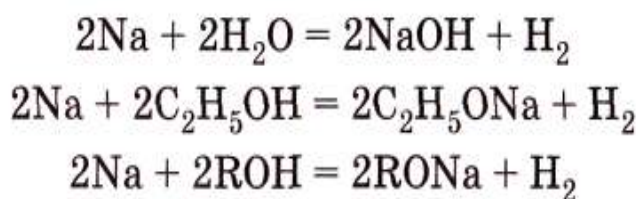


Спирты, содержащие в молекуле более 15 углеродных атомов, являются жидкостями, более 15 – твердыми веществами. Все они легче воды. Низшие спирты, до пропилового C_3H_7OH включительно, смешиваются с водой в любых соотношениях. С повышением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается. Высшие спирты практически не растворяются в воде.

Химические свойства спиртов. Свойства органических веществ определяются их составом и строением. Спирты подтверждают общее правило. Их молекулы включают в себя углеводородные и гидроксильные радикалы, поэтому химические

свойства спиртов определяются взаимодействием и влиянием друг на друга этих групп. Характерные для данного класса соединений свойства обусловлены наличием гидроксильной группы.

3. . Взаимодействие спиртов со щелочными и щелочноземельными металлами. Для выявления влияния углеводородного радикала на гидроксильную группу необходимо сравнить свойства вещества, содержащего гидроксильную группу и углеводородный радикал, с одной стороны, и вещества, содержащего гидроксильную группу и не содержащего углеводородный радикал, - с другой. Такими веществами могут быть, например, этанол (или другой спирт) и вода. Водород гидроксильной группы молекул спиртов и молекул воды способен восстанавливаться щелочными и щелочноземельными металлами (замещаться на них):

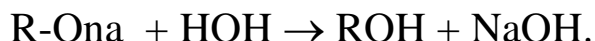


С водой это взаимодействие идет значительно активнее, чем со спиртом, сопровождается большим выделением тепла, может приводить к взрыву. Это различие объясняется электронодонорными свойствами ближайшего к гидроксильной группе радикала. Обладая свойствами донора электронов (+/-эффектом), радикал несколько повышает электронную плотность на атоме кислорода, «насыщает» его за свой счет, уменьшая тем самым полярность О-Н-связи и «кислотный» характер атома водорода гидроксильной группы в молекулах спиртов по сравнению с молекулами воды.

Алкоголяты, образуемые метиловым спиртом, называются метилатами, этиловым спиртом – этилатами, пропиловым – пропилатами и т. д.

Спирты могут взаимодействовать со щелочноземельными металлами, но менее энергично, чем со щелочными. Известны алкоголяты алюминия, магния и др.

Алкоголяты – твердые вещества, растворимые в спирте. Они нацело гидролизуются водой, образуя соответствующий спирт и щелочь:



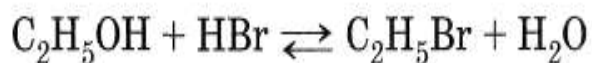
Реакция образования алкоголятов указывает на аналогию спирта с водой. Наиболее близкими к воде являются простейшие спирты – метиловый и этиловый. Они бурно реагируют с металлическим натрием. Последующие спирты (пропиловый, амиловые) реагируют слабее, а высшие реагируют лишь при нагревании. При образовании алкоголятов спирт проявляет свойства кислоты, хотя ионы водорода в спирте не обнаруживаются. Со щелочами спирты в обычных условиях алкоголятов не образуют. Однако в настоящее время в промышленности этилат натрия получают взаимодействием этилового спирта и едкого натра. При этом происходит обратимая реакция:



При определенных условиях (повышение температуры, овее ние воды) химическое равновесие можно сместить в сторону образования этилата натрия.

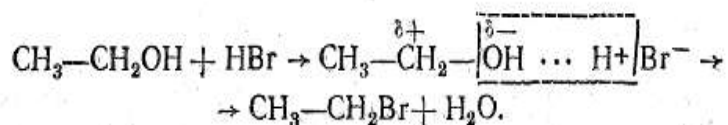
3. . Взаимодействие спиртов с галогеноводородами.

Замещение гидроксильной группы на галоген приводит к образованию галогеналканов. Например:



Данная реакция обратима.

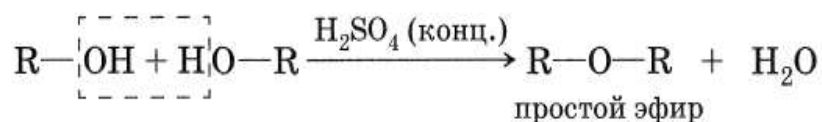
Эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения гидроксильной группы. Механизм ее можно представить следующей схемой:



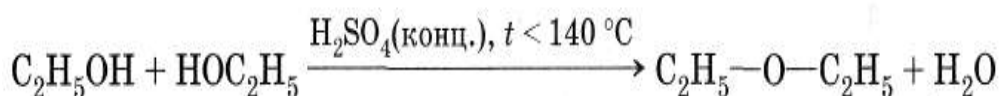
3. . Межмолекулярная дегидратация спиртов – отщепле-

ние молекулы воды от двух молекул спирта при нагревании

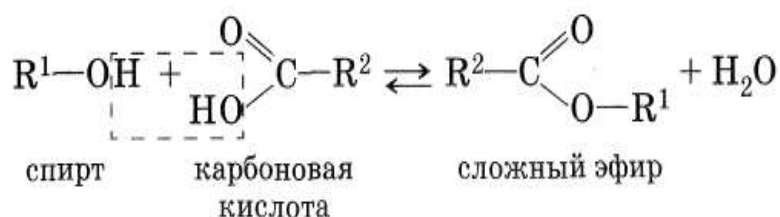
в присутствии водоотнимающих средств:



В результате межмолекулярной дегидратации спиртов образуются *простые эфиры*. Так, при нагревании этилового спирта с серной кислотой до температуры от 100 до 140 °С образуется диэтиловый (серный) эфир.

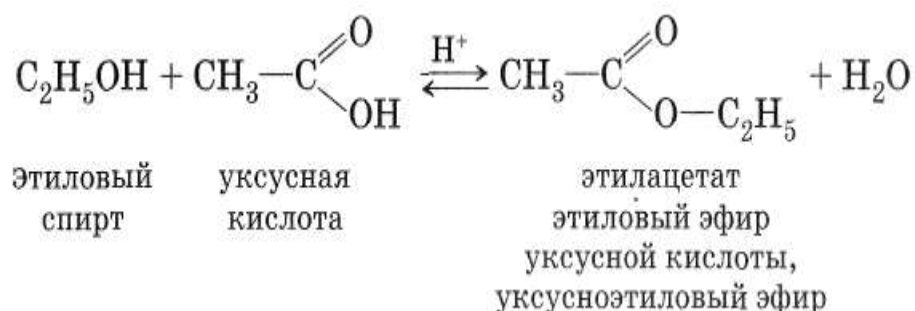


3. . Взаимодействие спиртов с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров (*реакция этерификации*):



Реакция этерификации катализируется сильными неорганическими кислотами.

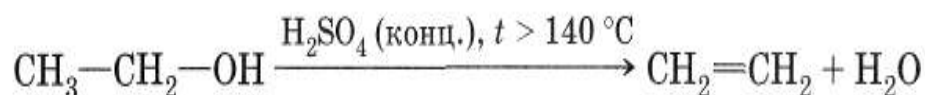
Например, при взаимодействии этилового спирта и уксусной кислоты образуется уксусноэтиловый эфир – этилацетат:



3. . Внутримолекулярная дегидратация спиртов

происходит при нагревании спиртов в присутствии водоотнимающих средств до более высокой температуры, чем температура межмолекулярной

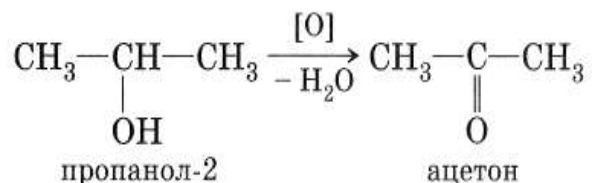
дегидратации. В результате ее образуются алкены. Эта реакция обусловлена наличием атома водорода и гидроксильной группы при соседних атомах углерода. В качестве примера можно привести реакцию получения этена (этилена) при нагревании этанола выше 140 °С в присутствии концентрированной серной кислоты:



3. . Окисление спиртов обычно проводят сильными окислителями, например хромовой кислоты, хромовой смеси, дихроматом калия или перманганатом калия в кислой среде. При этом действие окислителя направляется на тот атом углерода, который уже связан с гидроксильной группой. В зависимости от природы спирта и условий проведения реакции могут образовываться различные продукты. Так, первичные спирты окисляются сначала в альдегиды, а затем в карбоновые кислоты:

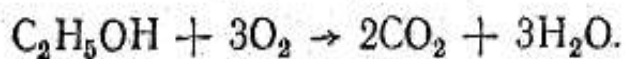


При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:

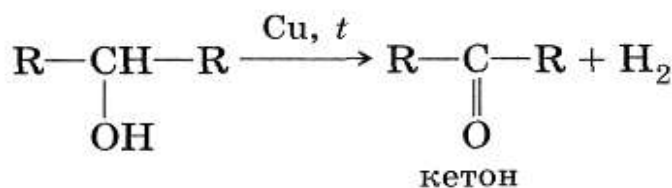
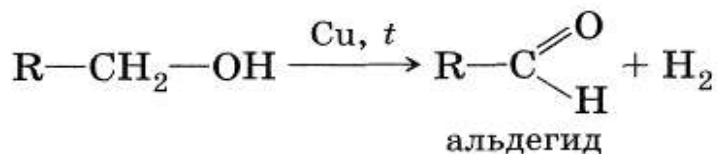


Третичные спирты достаточно устойчивы к окислению. Однако в жестких условиях (сильный окислитель, высокая температура) возможно окисление третичных спиртов, которое происходит с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к гидроксильной группе.

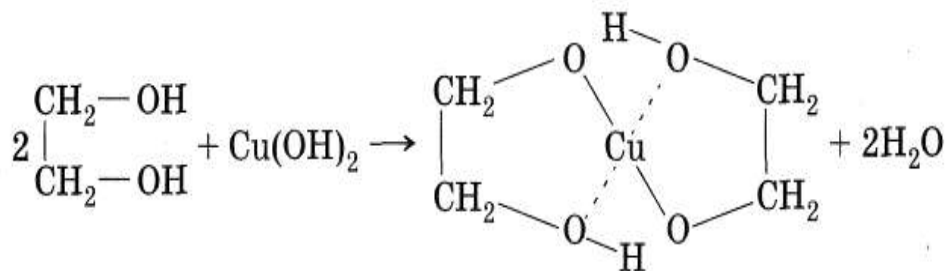
Спирты горят:



7. Дегидрирование спиртов. При пропускании паров спирта при 200-300 °С над металлическим катализатором, например медью, серебром или платиной, первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные – в кетоны:



Присутствием в молекуле спирта одновременно нескольких гидроксильных групп обусловлены специфические свойства *многоатомных спиртов*, которые способны образовывать растворимые в воде ярко-синие комплексные соединения при взаимодействии со свежеполученным осадком гидроксида меди (II). Для этиленгликоля можно записать:



Одноатомные спирты не способны вступать в эту реакцию. Поэтому она является качественной реакцией на многоатомные спирты.

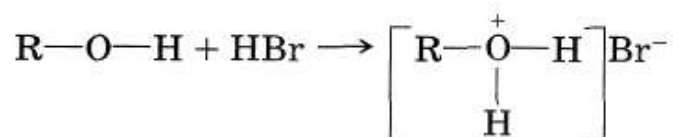
Алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов подвергаются гидролизу при взаимодействии с водой. Например, при растворении этилата натрия в воде протекает обратимая реакция



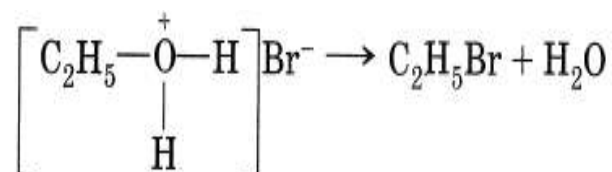
равновесие которой практически полностью смещено вправо.

Это также подтверждает, что вода по своим кислотным свойствам («кислотному» характеру водорода в гидроксильной группе) превосходит спирты. Таким образом, взаимодействие алкоголятов с водой можно рассматривать как взаимодействие соли очень слабой кислоты (в данном случае в этом качестве выступает спирт, образовавший алкоголят) с кислотой более сильной (эту роль здесь играет вода).

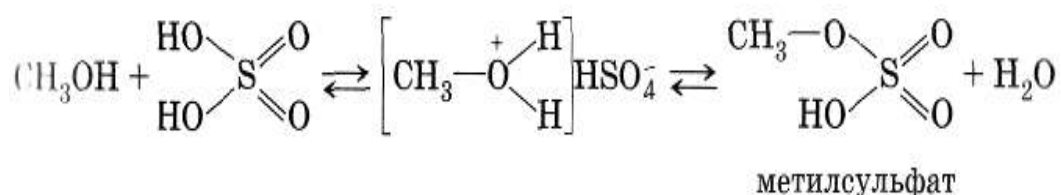
Спирты могут проявлять основные свойства при взаимодействии с сильными кислотами, образуя соли алкилоксония благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме кислорода гидроксильной группы:



При нагревании соли алкилоксония отщепляют воду, образуя галогеналканы. Так, при разложении бромида этилоксония образуется бромэтан:



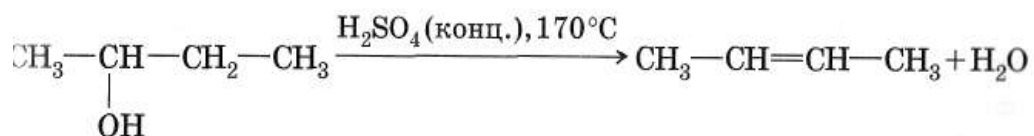
В реакциях с кислородсодержащими неорганическими кислотами спирты образуют сложные эфиры этих кислот. Так, при взаимодействии метанола с серной кислотой получается метиловый эфир серной кислоты (метилсульфат):



Реакция этерификации обратима (обратная реакция – гидролиз сложного эфира), равновесие смещается вправо в присутствии водоотнимающих средств.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает в соответствии с **правилом Зайцева**: при отщеплении воды от вторичного

или третичного спирта атом водорода отрывается от наименее гидрированного атома углерода. Так, дегидратация бутанола-2 приводит к бутену-2, а не бутену-1.



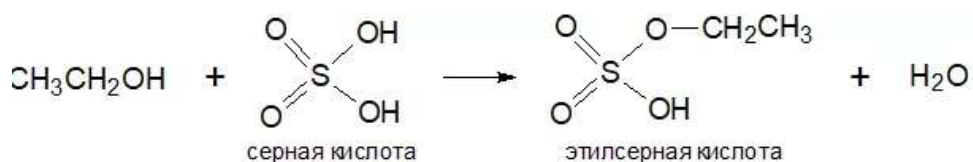
Наличие в молекулах спиртов углеводородных радикалов не может не сказаться на химических свойствах спиртов.

Химические свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом, различны и зависят от его характера. Так, все спирты горят; непредельные спирты, содержащие в молекуле двойную C=C связь, вступают в реакции присоединения, подвергаются гидрированию, присоединяют водород, реагируют с галогенами, например, обесцвечивают бромную воду, и т. д.

Дегидратация спиртов была уже рассмотрена при изложении методов получения непредельных углеводородов.

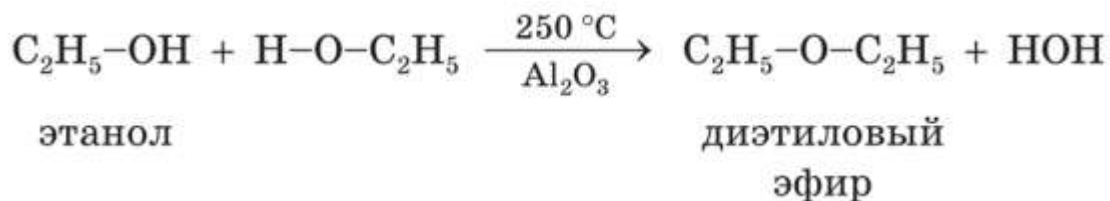
Дегидратация спиртов проводится при нагревании, спиртов с водоотнимающими средствами (хлоридом цинка, серной кислотой и т. д.). В зависимости от условий могут получаться или непредельные углеводороды, или простые эфиры.

Простые эфиры образуются при проведении реакции при более низкой температуре и избытке спирта. С серной кислотой реакция обычно протекает в две стадии. Сначала образуется эфир серной кислоты, который затем реагирует с избытком спирта, если реакционную смесь подогреть до 140 °C:



В промышленности диэтиловый эфир получают, пропуская

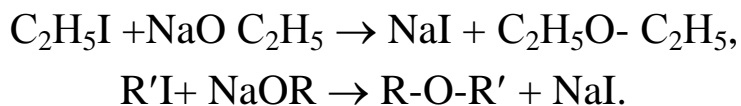
пары спирта над оксидом алюминия при 250 °С:



Простые эфиры – вещества нейтрального характера с малой реакционной способностью. Их молекулы состоят из углеводородных радикалов, соединенных через атом кислорода. Радикалы могут быть одинаковыми или различными. Диметиловый эфир и метиловый эфир – газы, а начиная с диэтилового эфира – это бесцветные жидкости с характерным «эфирным», запахом. Плохо растворяются в воде, легче воды.

Диэтиловый эфир (или просто эфир) $\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$ – очень летучая бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом и температурой кипения 34,6 °С. Эфир легко воспламеняется, с воздухом пары эфира образуют взрывчатую смесь. Он применяется в качестве растворителя и в медицине как наркотическое средство.

Общим способом получения эфиров является действие галогенпроизводных углеводородов на алкоголяты:



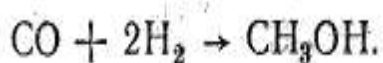
Отдельные представители спиртов и их значение

Метиловый спирт (метанол, древесный спирт) CH_3OH – бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения 64,7 °С. Горит чуть голубоватым пламенем. Историческое название метанола – древесный спирт – объясняется одним из способов его получения – перегонкой твердых пород дерева (греч. Methy – вино, опьянеть; hule – вещество, древесина).

Метанол очень ядовит! При принятии внутрь вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен смертельный исход. Он требует осторожного обращения при работе с ним. Под действием фермента алкогольдегидрогеназы он

превращается в организме в формальдегид и муравьиную кислоту, которые повреждают сетчатку глаза, вызывают гибель зрительного нерва и полную потерю зрения. Попадание в организм более 50 мл метанола вызывает смерть.

В промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа, образующегося в результате конверсии метана. Реакцию проводят при температуре 300-600 °С и давлении 200-250 атм в присутствии оксида цинка и других катализаторов:



Метиловый спирт применяется в большом количестве в химической промышленности для синтеза различных органических веществ.

Этиловый спирт (этанол, винный спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Бесцветная жидкость, кипящая при температуре 78,3 °С. Горюч. Смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрацию (крепость) спирта обычно выражают в объемных процентах. «Чистым» (медицинским) спиртом называют продукт, полученный из пищевого сырья и содержащий 96 % (по объему) этанола и 4 % (по объему) воды. Для получения безводного этанола - «абсолютного спирта» этот продукт обрабатывают веществами, химически связывающими воду (оксид кальция, безводный сульфат меди (II) и др.).

Обычно в продажу поступает спирт-ректификат. Это смесь спирта с водой (4,5%), которая перегоняется при температуре 78,15°С, не разделяясь на спирт и воду. Такая смесь называется азеотропной.

В промышленности этиловый спирт получают гидратацией этилена, гидратацией ацетилена с последующим восстановлением образующегося уксусного альдегида, а также при брожении веществ, содержащих углеводы.

В водных растворах концентрацию этилового спирта иногда выражают в объемных процентах, которые называются *градусами*.

Для того чтобы сделать спирт, используемый в технических

целях, непригодным для питья, в него добавляют небольшие количества трудноотделимых ядовитых, плохо пахнущих и имеющих отвратительный вкус веществ и подкрашивают. Содержащий такие добавки спирт называют денатурированным или денатуратом.

Этиловый спирт широко используется в народном хозяйстве страны. Он является одним из важнейших химических веществ, применяемых в органическом промышленном синтезе. Часть спирта используется в медицине и пищевой промышленности.

Этанол широко используется в промышленности (рис. 2) для производства синтетического каучука, лекарственных препаратов, применяется как растворитель, входит в состав лаков и красок, парфюмерных средств. В медицине этиловый спирт – важнейшее дезинфицирующее средство. Используется для приготовления алкогольных напитков.

Небольшие количества этилового спирта при попадании в организм человека снижают болевую чувствительность и блокируют процессы торможения в коре головного мозга, вызывают состояние опьянения. На этой стадии действия этанола увеличивается водоотделение в клетках и, следовательно, ускоряется мочеобразование, в результате чего происходит обезвоживание организма.

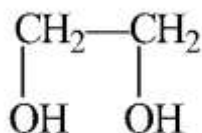
Кроме того, этанол вызывает расширение кровеносных сосудов. Усиление потока крови в кожных капиллярах приводит к покраснению кожи и ощущению теплоты.

В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга (стадия торможения), вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме – ацетальдегид – крайне ядовит и вызывает тяжелое отравление.

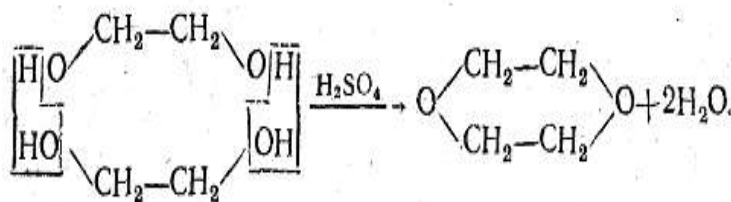
Систематическое употребление этилового спирта и содержащих его напитков приводит к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью – циррозу печени.

Этандиол-1,2 (этиленгликоль) – бесцветная вязкая жидкость. Ядовит. Неограниченно растворим в воде. Водные растворы не кристаллизуются при температурах, значительно ниже 0 °С, что позволяет применять его как компонент незамерзающих охлаждающих жидкостей – антифризов для двигателей внутреннего сгорания.

Этиленгликоль



Бесцветная жидкость сладковатого вкуса. Температура кипения 197 °С. Смешивается с водой и с низшими спиртами в любых соотношениях. Этиленгликоль, как и его высшие гомологи, вступает во все реакции, характерные для одноатомных спиртов. Промышленный способ получения – гидратацией этилена. Этиленгликоль применяют для приготовления низкотемпературной жидкости (антифриза), которую заливают в радиаторы автомашин, тракторов в зимних условиях; в промышленности органического синтеза и пластических масс. Циклический эфир диоксан получают путем перегонки этиленгликоля в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты:



Этиленгликоль очень ядовит.

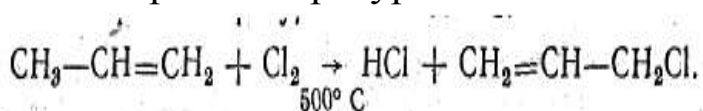
Пропантириол-1,2,3 (глицерин) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Является простейшим представителем трехатомных спиртов. Это густая бесцветная сладкая на вкус жидкость, смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Тяжелее воды. Нелетуч. Растворяется в спирте. Температура кипения глицерина 290 °С.

В качестве составной части сложных эфиров входит в состав жиров и масел. Широко используется в косметике,

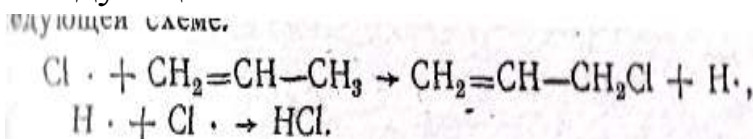
фармацевтической и пищевой промышленности. В косметических средствах глицерин играет роль смягчающего и успокаивающего средства. Его добавляют к зубной пасте, чтобы предотвратить ее высыхание. К кондитерским изделиям глицерин добавляют для предотвращения их кристаллизации. Им опрыскивают табак, в этом случае он действует как увлажнитель, предотвращающий высыхание табачных листьев и их раскрошивание до переработки. Его добавляют к клеям, чтобы предохранить их от слишком быстрого высыхания, и к пластикам, особенно к целлофану. В последнем случае глицерин выполняет функции пластификатора, действуя наподобие смазки между полимерными молекулами и таким образом придавая пластмассам необходимую гибкость и эластичность.

Глицерин вступает в реакции, характерные для спиртов.

До настоящего времени значительную часть глицерина получают расщеплением натуральных жиров, которые являются сложными эфирами высших жирных кислот и глицерина. В промышленности глицерин получают и синтетическими способами. В больших количествах для этого используют пропилен, который выделяют из газов крекинга нефти. Сначала пропилен превращают в хлористый аллил (радикал, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ называется аллилом) путем хлорирования при температуре около 500°C :

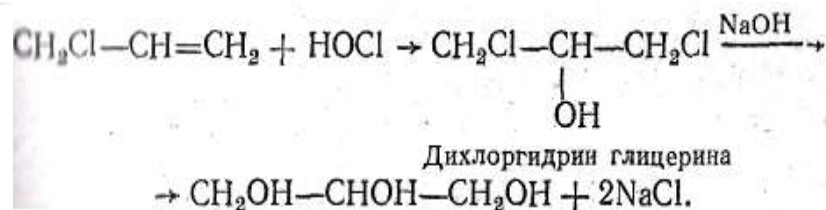


При высокой температуре хлор не присоединяется по кратной связи, а замещает водород у первичного атома углерода. Это происходит потому, что в этих условиях молекула хлора распадается на радикалы $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$, которые реагируют с молекулами пропилена по следующей схеме:

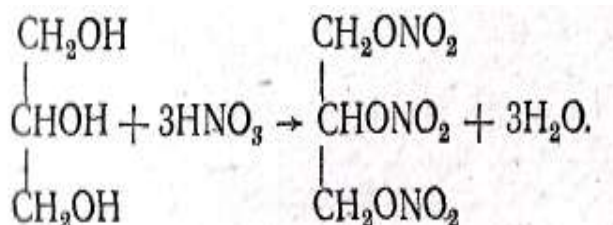


Присоединение хлора по двойной связи наблюдается при нормальной температуре и протекает по ионному механизму.

По одному из методов из хлористого аллила получают действием хлорноватистой кислоты дихлоргидрин глицерина, который затем при нагревании с водной щелочью превращают в глицерин:

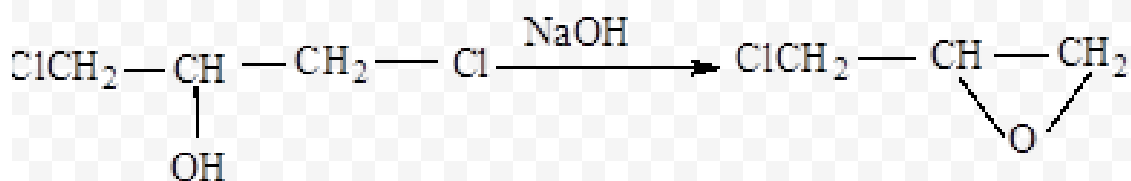


Глицерин широко применяют в народном хозяйстве как многоатомный спирт для получения пластических масс (путем конденсации глицерина с многоосновными кислотами), в пищевой промышленности. Большое количество его идет на приготовление сложного эфира, образующегося в результате взаимодействия глицерина и азотной кислоты, так называемого **нитроглицерина**:



Нитроглицерин. Густая маслянистая жидкость, обладающая сильными взрывчатыми свойствами (взрывается даже от легкого сотрясения). Применяется для приготовления динамита, который представляет собой пористую массу (инфузорную землю, опилки и др.), пропитанную нитроглицерином. Динамит более безопасен в работе и не взрывается сотрясения или удара. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина является лекарственным препаратом при сердечных заболеваниях.

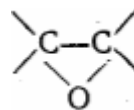
Дихлоргидрин глицерина в промышленности используют для получения эпихлоргидрина (спиртовой раствор КОН или NaOH):



Эпихлоргидрин – жидкость с температурой кипения 115-117 °С. Он является сырьем для получения эпоксидных смол.

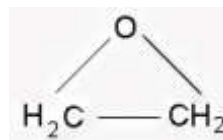
Эпоксидные смолы имеют большое практическое значение. Свое

название они получили по эпоксигруппе

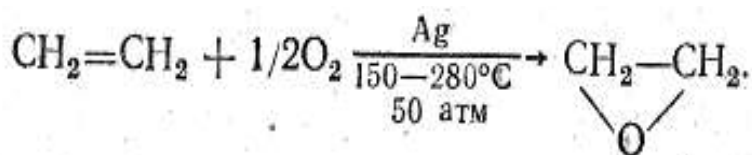


Эта группа входит в состав эпихлоргидрина глицерина и других органических соединений. Простейшим эпоксидным

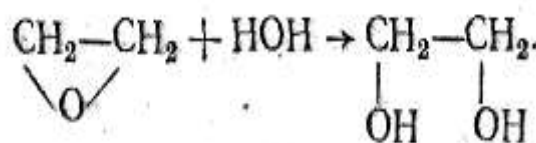
соединением является оксид этилена



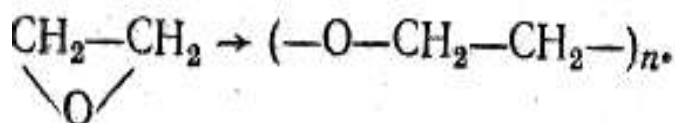
который в промышленности получают прямым окислением этилена кислородом воздуха, пропуская смесь, содержащую 3 % этилена, над серебряным катализатором при температуре 150-280 °С и давлении около 50 атм:



Оксид этилена – газ с температурой кипения 10,8 °С, содержит неустойчивый трехчленный цикл, который легко разрывается. Поэтому оксид этилена легко полимеризуется и реагирует с различными веществами. Оксид этилена благодаря своей реакционной способности является ценным сырьем для получения полимерных и других важных в народном хозяйстве веществ, например этиленгликоля. Последний получается при нагревании оксида этилена с водой:

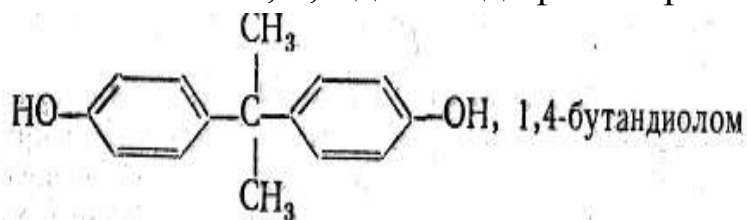


При полимеризации оксида этилена получается полиоксиэтилен:



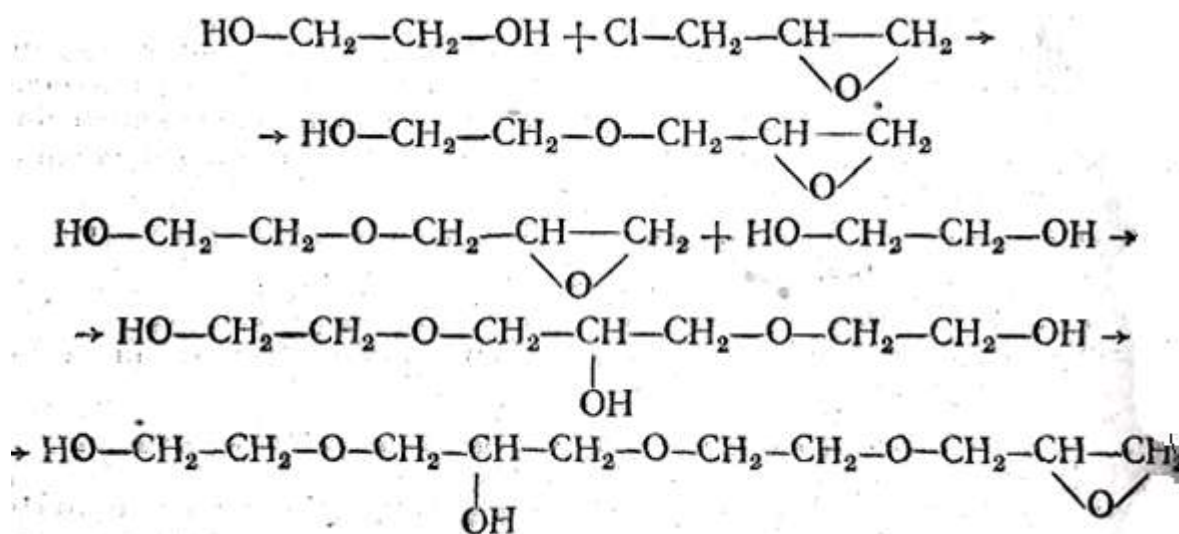
Эпихлоргидрин применяют для получения эпоксидных смол. Для этого эпихлоргидрин нагревают с двухатомными спиртами,

например с этиленгликолем, 4,4-диоксидифенилпропаном



HO-CH₂-CH₂-CH₃-CH₂-OH и др.

При этом двухатомные спирты реагируют как с атомом хлора, так и эпоксигруппой эпихлоргидрина:



И Т. Д.

Получаются смолы с молекулярной массой около 2000. Это низкие жидкости и твердые смолы с температурой плавления 40-90⁰С. Они применяются как клеевые материалы, для изготовления литьевых продуктов и слоистых пластиков (например, стеклопластиков).

При практическом применении эпоксидных смол их отверждают диаминами, карбоновыми кислотами и ангидридами дикарбоновых кислот. Отверждение проходит за счет реакций с эпокси- и гидроксильными группами, которые имеются в эпоксидных смолах. Отверждение происходит уже при комнатной температуре, при нагревании оно ускоряется.

В настоящее время выпускаются эпоксидные смолы различных марок, например, ЭД-5, ЭД-6 – вязкие жидкости светло-коричневого цвета. ЭД-Л, Э-41 – твердые смолы с температурой

плавления 60-80 °С и др.

3.2. Строение и свойства фенолов

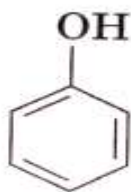
Фенолы. Производные ароматических углеводородов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом.

Строение. Гидроксильная группа в молекулах органических соединений может быть связана с ароматическим ядром непосредственно, а может быть отделена от него одним или несколькими атомами углерода. Можно ожидать, что в зависимости от этого свойства веществ будут существенно отличаться друг от друга из-за взаимного влияния групп атомов (вспомните одно из положений теории Бутлерова). И действительно, органические соединения, содержащие ароматический радикал фенил (C_6H_5- , непосредственно связанный с гидроксильной группой, проявляют особые свойства, отличные от свойств спиртов. Такие соединения называют фенолами.

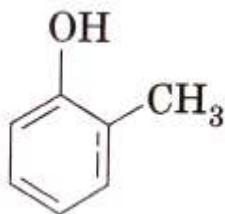
Фенолы – органические вещества, молекулы которых содержат радикал фенил, связанный с одной или несколькими гидроксигруппами.

Так же как и спирты, **фенолы классифицируют** по атомности, т. е. по количеству гидроксильных групп.

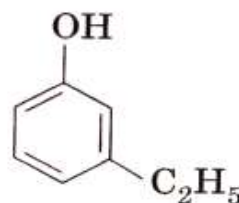
Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу:



Фенол
гидроксibenзол

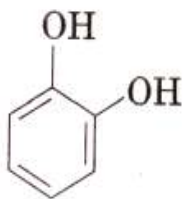


2-метилфенол
орто-крезол

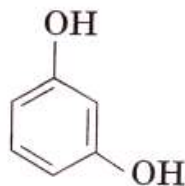


3-этилфенол

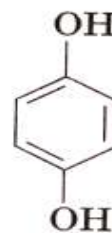
Многоатомные фенолы содержат в молекулах более одной гидроксильной группы:



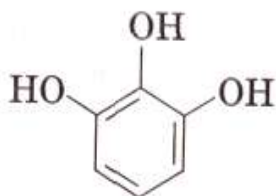
1,2-дигидроксibenзол
орто-дигидрокси-
бензол, пирокатехин



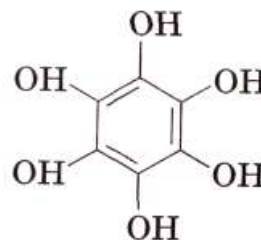
1,3-дигидроксibenзол
мета-дигидрокси-
бензол, резорцин



1,4-дигидроксibenзол
пара-дигидрокси-
бензол, гидрохинон



1,2,3-тригидроксibenзол
пирогаллол



гексагидроксibenзол

Существуют и другие многоатомные фенолы, содержащие три и более гидроксильные группы в бензольном кольце.

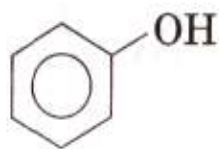
Познакомимся подробнее со строением и свойствами простейшего представителя этого класса – фенолом C_6H_5OH . Название этого вещества и легло в основу названия всего класса – фенолы.



Модель – молекулы фенола

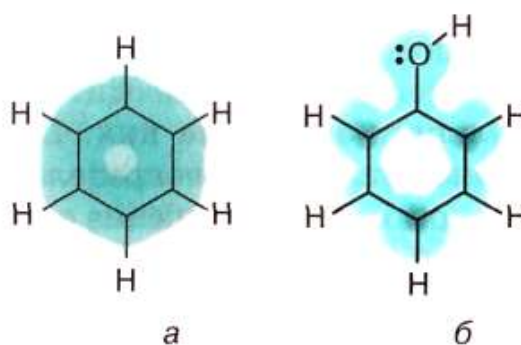
Физические свойства. Твердое бесцветное кристаллическое вещество, $t_{пл} = 43\text{ }^{\circ}C$, $t_{кип} = 181\text{ }^{\circ}C$, с резким характерным запахом. Ядовит. Фенол при комнатной температуре незначительно растворяется в воде. Водный раствор фенола называют карболовой кислотой. При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно.

Строение молекулы фенола. В молекуле фенола гидроксил непосредственно связан с атомом углерода бензольного ароматического ядра.



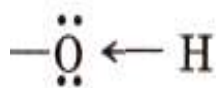
Вспомним строение групп атомов, образующих молекулу фенола.

Ароматическое кольцо состоит из шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник, вследствие sp^2 -гибридизации электронных орбиталей шести атомов углерода. Эти атомы связаны σ -связями. Не участвующие в образовании σ -связей p -электроны каждого атома углерода, перекрывающиеся по разные стороны плоскости σ -связей, образуют две части единого шестиэлектронного π -облака, охватывающего все бензольное кольцо (ароматическое ядро). В молекуле бензола C_6H_6 ароматическое ядро абсолютно симметрично, единое электронное π -облако равномерно охватывает кольцо атомов углерода под и над плоскостью молекулы.



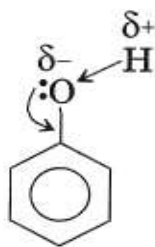
Сравнительная схема распределения электронной плотности в молекулах: а – бензола; б – фенола

Ковалентная связь между атомами кислорода и водорода гидроксильного радикала сильно полярна, общее электронное облако связи О-Н смещено в сторону атома кислорода, на котором возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода – частичный положительный заряд. Кроме того, атом кислорода в гидроксильной группе имеет две неподеленные, принадлежащие только ему электронные пары:



В молекуле фенола гидроксильный радикал взаимодействует с ароматическим ядром, при этом неподеленные электронные пары атома кислорода взаимодействуют с единым π -облаком бензольного кольца, образуя единую электронную систему. Такое взаимодействие неподеленных электронных пар и облаков π -связей называют *сопряжением*.

В результате сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода гидроксигруппы с электронной системой бензольного кольца уменьшается электронная плотность на атоме кислорода. Это снижение компенсируется за счет большей поляризации связи О-Н, что, в свою очередь, приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода:

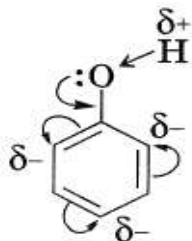


Следовательно, водород гидроксильной группы в молекуле фенола имеет «кислотный» характер.

Логично предположить, что сопряжение электронов бензольного кольца и гидроксильной группы сказывается не только на ее свойствах, но и на реакционной способности бензольного кольца.

В самом деле, как вы помните, сопряжение неподеленных пар атома кислорода с π -облаком бензольного кольца приводит к перераспределению электронной плотности в нем. Она понижается у атома углерода, связанного с ОН-группой (сказывается влияние электронных пар атома кислорода) и повышается у соседних с ним атомов углерода (т. е. положения 2 и 6, или орто-положения). Очевидно, что повышение электронной плотности у этих атомов углерода бензольного кольца приводит к локализации (сосредоточению) отрицательного заряда на них. Под влиянием

этого заряда происходит дальнейшее перераспределение электронной плотности в ароматическом ядре – смещение ее от 3-го и 5-го атомов (мета-положение) к 4-му (орто-положение). Эти процессы можно выразить схемой:



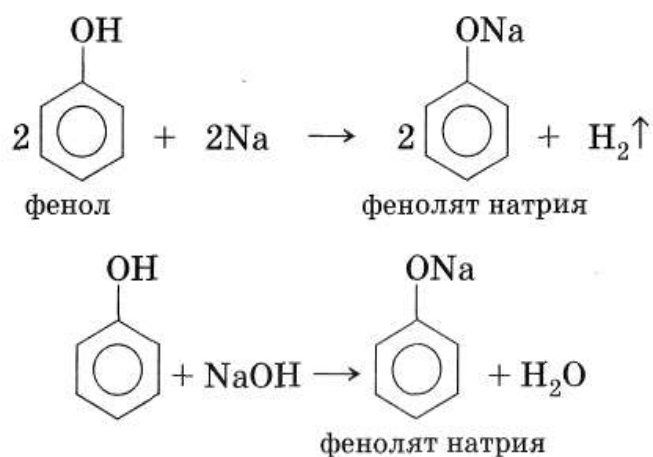
Таким образом, наличие гидроксильного радикала в молекуле фенола приводит к изменению π -облака бензольного кольца, увеличению электронной плотности у 2, 4 и 6-го атомов углерода (орто-, пара-положения) и уменьшению электронной плотности у 3-го и 5-го атомов углерода (мета-положения).

Локализация электронной плотности в орто- и пара-положениях делает их наиболее вероятными для атак электрофильных частиц при взаимодействии с другими веществами.

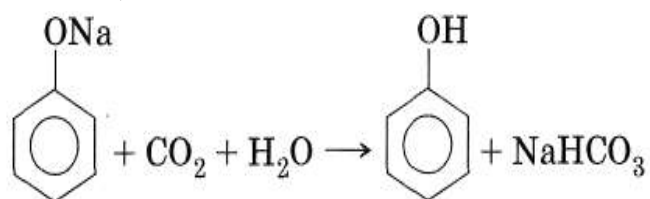
Следовательно, влияние радикалов, составляющих молекулу фенола, взаимно, и оно определяет его характерные свойства.

Химические свойства фенола

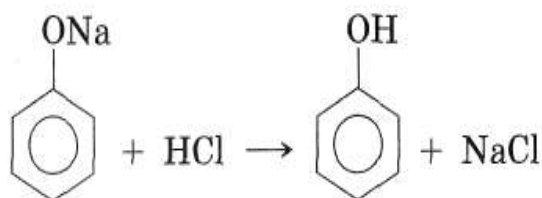
Кислотные свойства Как уже было сказано, атом водорода гидроксильной группы фенола обладает кислотным характером. Кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у воды и спиртов. В отличие от спиртов и воды фенол реагирует не только с щелочными металлами, но и с щелочами с образованием фенолятов:



Однако кислотные свойства у фенолов выражены слабее, чем у неорганических и карбоновых кислот. Так, например, кислотные свойства фенола примерно в 3000 раз меньше, чем у угольной кислоты. Поэтому, пропуская через водный раствор фенолята натрия углекислый газ, можно выделить свободный фенол:



Добавление к водному раствору фенолята натрия соляной или серной кислоты также приводит к образованию фенола:



Качественная реакция на фенол. Фенол реагирует с хлоридом железа (III) с образованием интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения.

Эта реакция позволяет обнаруживать его даже в очень незначительных количествах. Другие фенолы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп в бензольном кольце, также дают яркое окрашивание сине-фиолетовых оттенков в реакции с хлоридом железа (III).

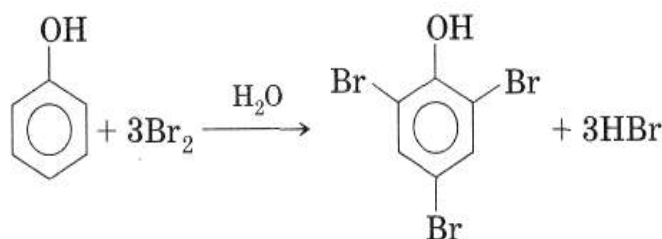
Реакции бензольного кольца. Наличие гидроксильного заместителя значительно облегчает протекание реакций

электрофильного замещения в бензольном кольце.

3. . Бронирование фенола. В отличие от бензола для бромирования фенола не требуется добавления катализатора (бромид железа (III)).

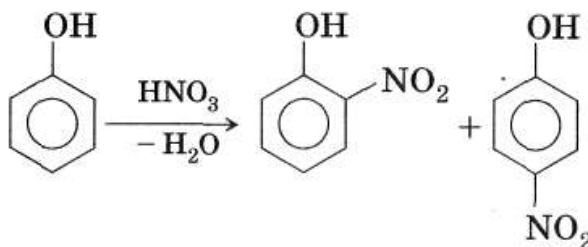
Кроме того, взаимодействие с фенолом протекает селективно (избирательно): атомы брома направляются в орто- и пара-положения, замещая находящиеся там атомы водорода. Селективность замещения объясняется рассмотренными выше особенностями электронного строения молекулы фенола.

Так, при взаимодействии фенола с бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

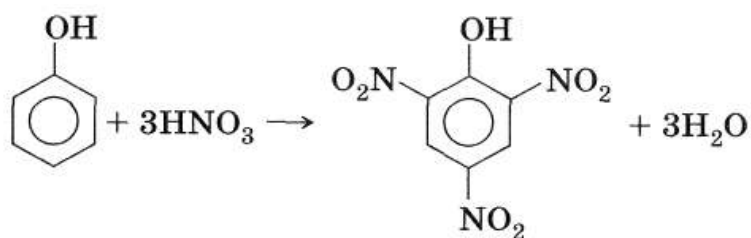


Эта реакция, так же как и реакция с хлоридом железа (III), служит для качественного обнаружения фенола.

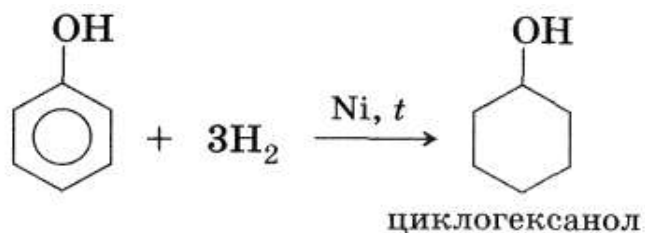
3. . Нитрование фенола также происходит легче, чем нитрование бензола. Реакция с разбавленной азотной кислотой идет при комнатной температуре. В результате образуется смесь орто- и пара-изомеров нитрофенола:



При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол – пикриновая кислота, взрывчатое вещество:

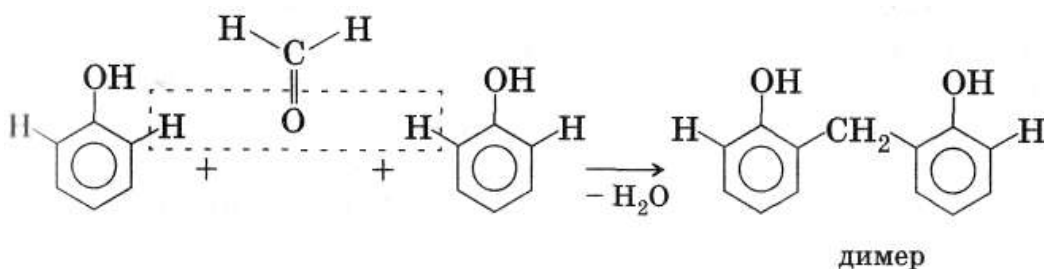


3. . Гидрирование ароматического ядра фенола в присутствии катализатора происходит легко:

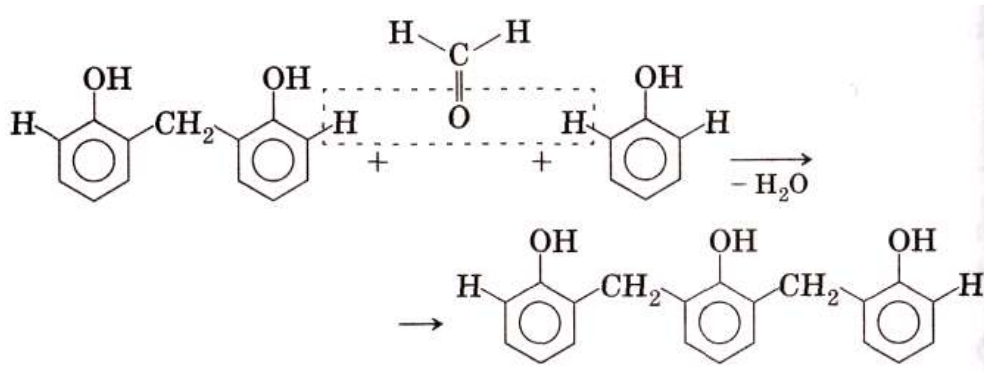


3. . Поликонденсация фенола с альдегидами, в частности, с формальдегидом, происходит с образованием продуктов реакции – фенолформальдегидных смол и твердых полимеров.

Взаимодействие фенола с формальдегидом можно описать схемой:

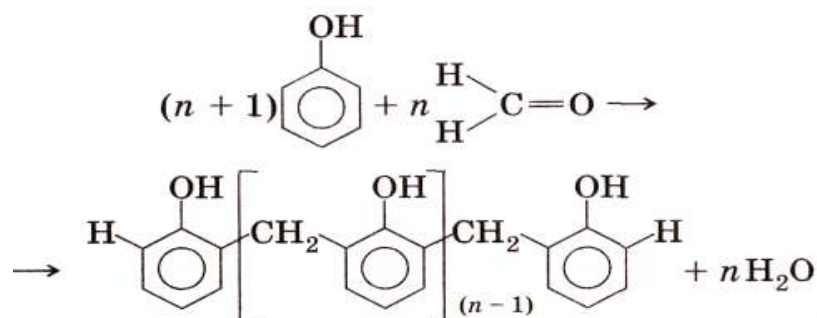


Вы, наверное, заметили, что в молекуле димера сохраняются «подвижные» атомы водорода, а значит, возможно дальнейшее продолжение реакции при достаточном количестве реагентов:



Реакция поликонденсации, т. е. реакция получения полимера,

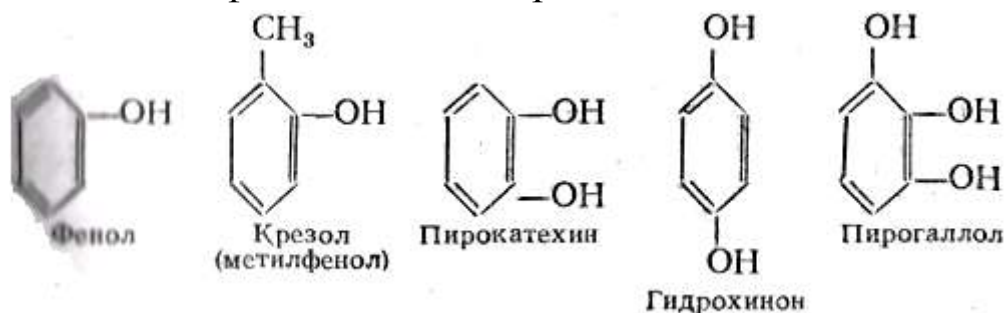
протекающая с выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды), может продолжаться и далее (до полного израсходования одного из реагентов) с образованием огромных макромолекул. Процесс можно описать суммарным уравнением:



Образование линейных молекул происходит при обычной температуре. Проведение же этой реакции при нагревании приводит к тому, что образующийся продукт имеет разветвленное строение, он твердый и нерастворимый в воде. В результате нагревания феноло-формальдегидной смолы линейного строения с избытком альдегида получают твердые пластические массы с уникальными свойствами. Полимеры на основе феноло-формальдегидных смол применяют для изготовления лаков и красок, пластмассовых изделий, устойчивых к нагреванию, охлаждению, действию воды, щелочей и кислот, они обладают высокими диэлектрическими свойствами. Из полимеров на основе фенолформальдегидных смол изготавливают наиболее ответственные и важные детали электроприборов, корпуса силовых агрегатов и детали машин, полимерную основу печатных плат для радиоприборов. Клеи на основе феноло-формальдегидных смол способны надежно соединять детали самой различной природы, сохраняя высочайшую прочность соединения в очень широком диапазоне температур. Такой клей применяется для крепления металлического цоколя ламп освещения к стеклянной колбе. Теперь вам стало понятно, почему фенол и продукты на его основе находят широкое применение.

По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце фенолы делятся на *одноатомные*, *двухатомные*, *трехатомные* и т. д.

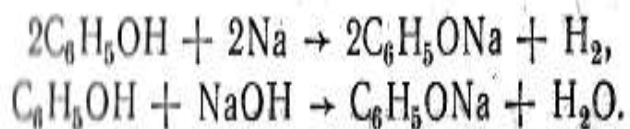
Большинство фенолов имеют тривиальные названия:



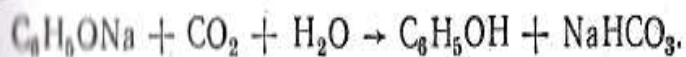
Одноатомные фенолы представляют собой кристаллические вещества с характерным запахом. Растворяются в органических растворителях. Обладают рядом химических свойств, сходных со свойствами спиртов. Общим химическим свойством спиртов и фенолов является образование простых и сложных эфиров.

Ряд свойств отличает фенолы от спиртов (это обусловлено взаимным влиянием ароматического ядра и гидроксильной группы). Под влиянием ароматического ядра гидроксильная группа приобретает кислые свойства. Фенол является кислотой более слабой, чем угольная (его называют еще *карболовой* кислотой).

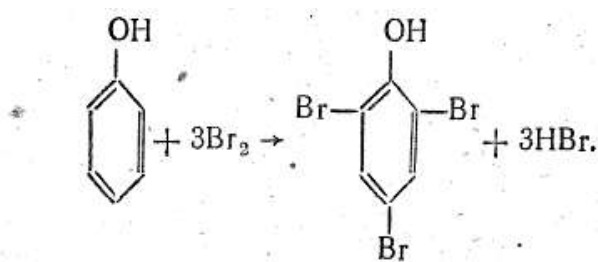
Фенолы образуют **феноляты** при действии не только щелочных металлов, но и их гидроксидов:



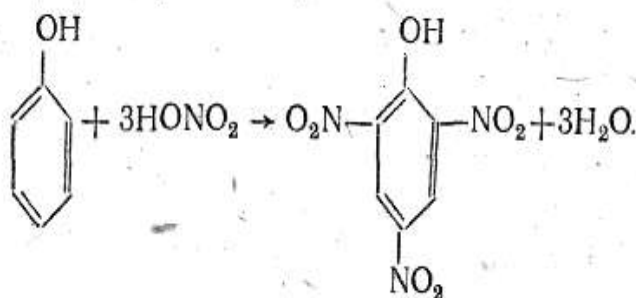
Феноляты легко разлагаются минеральными кислотами, в том числе и угольной::



Гидроксильная группа также оказывает влияние на ароматическое ядро. Она является заместителем первого рода, поэтому водородные атомы в *орто*- и *пара*-положениях в ароматическом ядре становятся более подвижными и легко замещаются другими атомами или группами. Например, фенол уже при действии бромной воды образует **трибромфенол**:



Фенол очень легко реагирует с азотной кислотой, При этом полу» чается **тринитрофенол**, или **пикриновая кислота**:



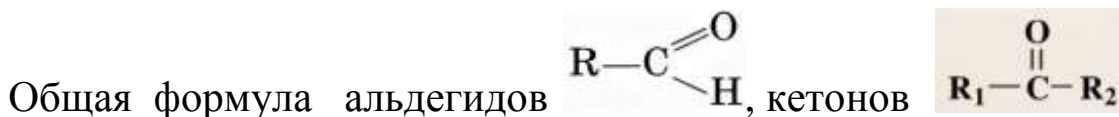
Фенол – кристаллическое вещество с температурой плавления 42°C и температурой кипения 182°C . Малорастворим в воде (6 г в 100 г воды). Весьма ядовит. При действии на кожу вызывает ожоги. Применяется как антисептик, для производства пластических масс, лекарственных и взрывчатых веществ, красителей и т. л.

В промышленности фенол получают из каменноугольной смолы и синтетическим путем из бензола.

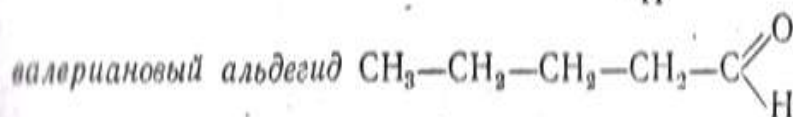
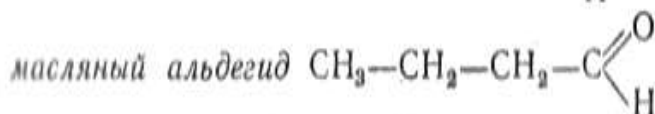
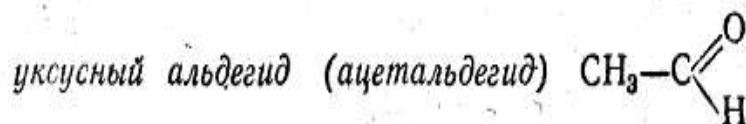
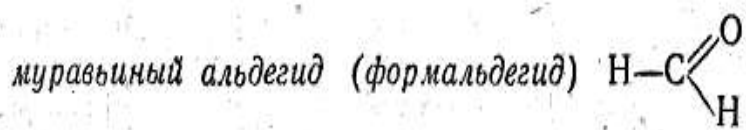
Гидроксильные производные нафталина называются **нафтолами**. Нафтолы широко используются для производства красителей.

3.3. Строение и свойства альдегидов и кетонов

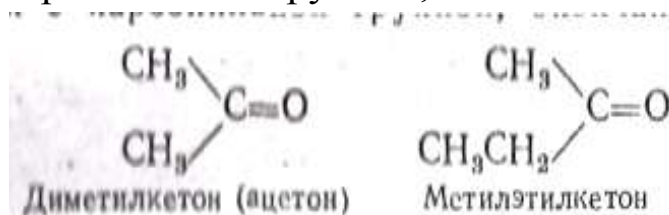
К альдегидам и кетонам принадлежат соединения, которые содержат **карбонильную группу** $>\text{C}=\text{O}$. В альдегидах карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом. В кетонах атом углерода карбонильной группы связан с двумя углеводородными радикалами.



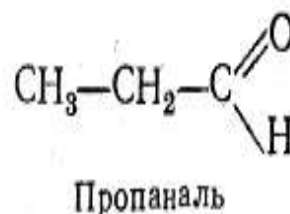
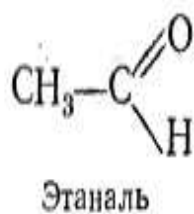
Названия альдегидов происходят от названий предельных кислот, в которые они превращаются при окислении:



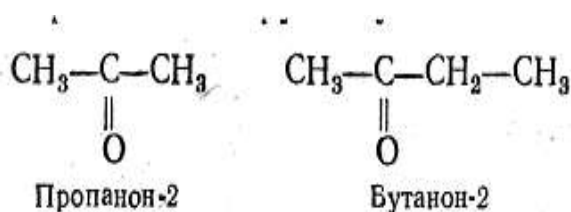
Названия кетонов образуют, прибавляя к названиям радикалов, соединенных с карбонильной группой, окончание – **кетон**:



По международной номенклатуре альдегиды получают функциональное окончание –**аль**, т. е. к названию соответствующего углеводорода прибавляется это окончание:



Названия кетонов по международной номенклатуре производят, прибавляя к названию соответствующего углеводорода окончание –**он**. Место карбонильной группы указывают цифрой:

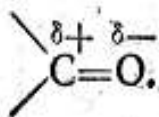


Физические свойства альдегидов и кетонов. Первый член гомологического ряда альдегидов (муравьиный альдегид) – газ; следующие представители – жидкости; высшие альдегиды – твердые вещества. Низшие альдегиды обладают резким запахом. Простейший кетон – ацетон является жидкостью (температура кипения 56°C). Высшие кетоны – твердые вещества. Кетоны обладают слабым запахом, причем некоторые из них пахнут довольно приятно.

Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворяются в воде, с увеличением их молекулярной массы растворимость в воде быстро падает.

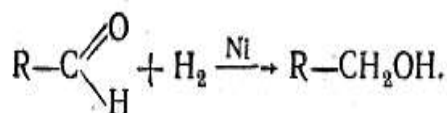
Химические свойства альдегидов и кетонов. Обусловлены наличием в их молекуле карбонильной группы. Для кратной связи карбонильной группы характерны различные реакции присоединения.

Электроотрицательный кислород вызывает поляризацию



карбонильной группы:

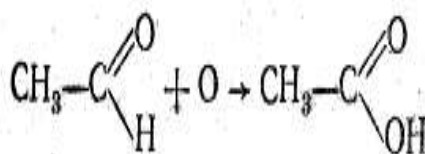
Вещества типа HX , где $\text{X} = \text{OR}, \text{CN}, \text{SO}_3\text{Na}$ и другие присоединяются по кратной связи карбонильной группы таким образом, что атом водорода связывается с электроотрицательным кислородом, а остальная часть молекулы – с углеродом. Реакция гидрогенизации альдегидов и кетонов протекает при повышенной температуре и в присутствии катализаторов, например порошка никеля:



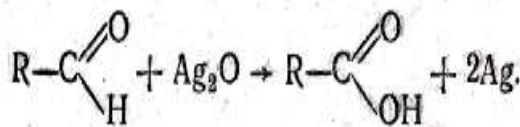
Альдегиды и кетоны присоединяют многие вещества, например синильную кислоту, гидросульфит натрия и другие соединения:



Альдегиды легко окисляются, при этом получают карбоновые кислоты:



Альдегиды способны отнимать кислород от оксидов некоторых металлов. Например, при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O происходит окисление альдегида в карбоновую кислоту и восстановление оксида серебра до металла, который выделяется на стенках сосуда в виде серебряного зеркала:



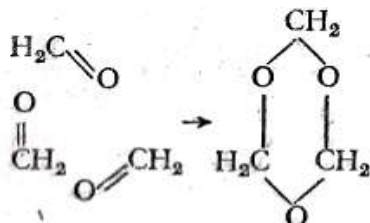
Эту реакцию называют **реакцией серебряного зеркала** и применяют для качественного обнаружения альдегидной группы. Кетоны не дают реакции серебряного зеркала, Они окисляются намного труднее. При энергичном окислении происходит разрушение молекулы кетона в образование двух кислот:



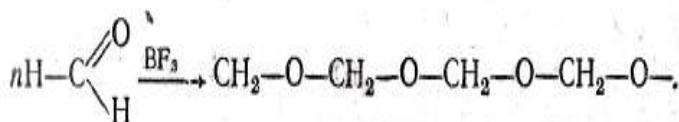
Альдегиды способны полимеризоваться за счет двойной связи карбонильной группы и принимать участие в реакциях **поликонденсации**.

Полимеризация формальдегида в зависимости от условий проведения реакции может сопровождаться образованием циклических продуктов или линейных полимеров.

Так, при действии небольшого количества серной кислоты на водный раствор формальдегида образуется кристаллическое веществ - триоксиметилен:

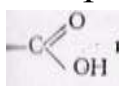


Линейный полиформальдегид получается при полимеризации формальдегида в присутствии катализатора (трифторида бора)



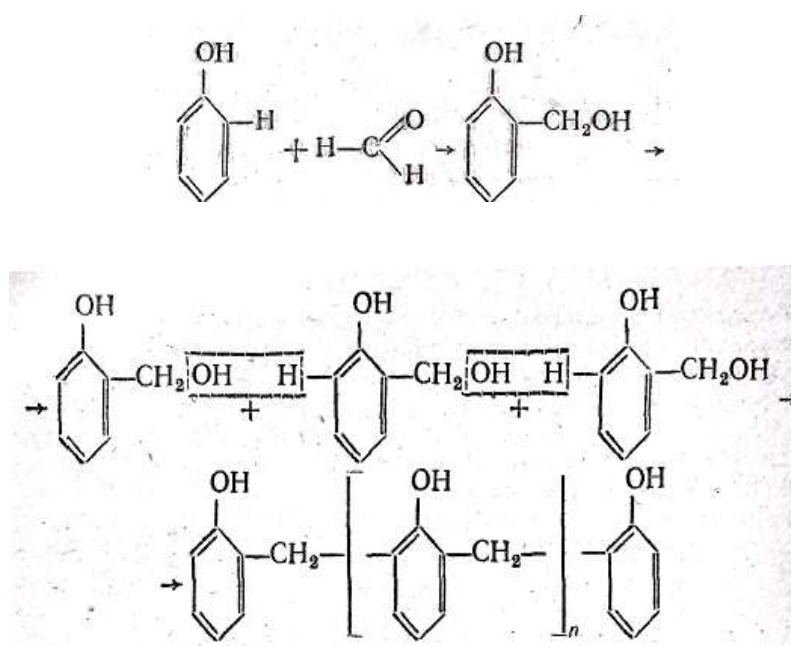
Высокомолекулярный полиформальдегид обладает низким коэффициентом трения по стали, поэтому из него изготавливают шестерни, зубчатые передачи, подшипники и т. д. Он идет также и л изготовление очень прочных пленок.

Реакцией поликонденсации называют процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, содержащих не менее двух функциональных групп (-OH, -NH₂,



и галогены). При этом обычно выделяются побочные вещества (вода, аммиак, хлороводород, спирт и др.).

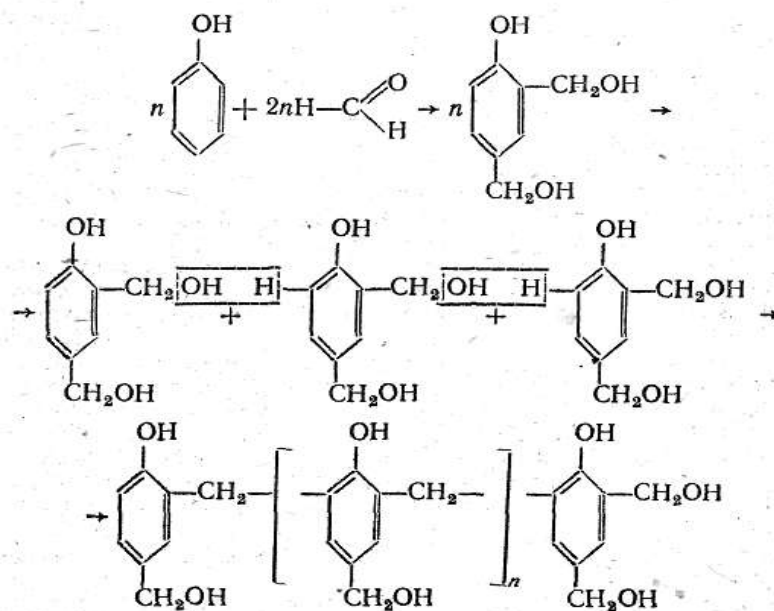
Примером реакции поликонденсации может служить получение феноло-альдегидных смол. Последние образуются при нагревании альдегидов с фенолом в присутствии кислот или щелочей и качестве катализаторов. Например, если фенол, взятый в избытке, нагревать с формалином (обычно 40 %-ный раствор формальдегида в воде) в присутствии кислот, то образуется смола, которая получила название **новолак**. Новولاk растворяется в спирте и имеет линейное строение. Реакция протекает следующим образом:



Аналогично ведут себя и другие фенолы и альдегиды. Новолачные смолы растворяются в органических растворителях, поэтому нашли применение для приготовления лаков.

В присутствии щелочей и при избытке формальдегида поликонденсация происходит более глубоко, причем различают три ее стадии.

3. . Резольная стадия (резольные смолы):

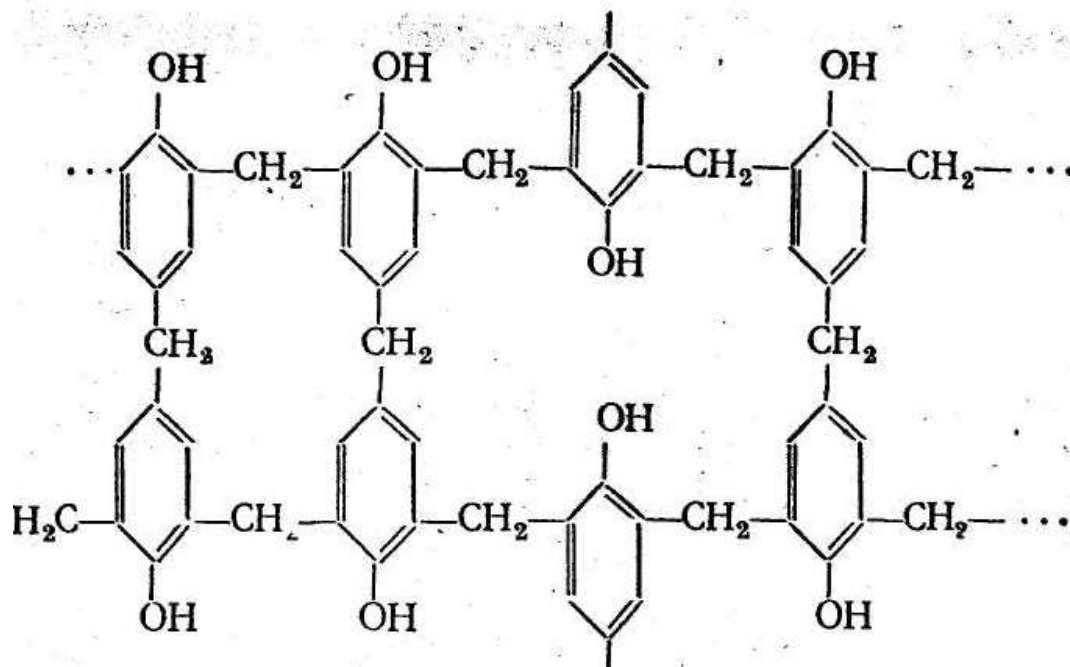


Резольные смолы имеют линейное строение. Они растворяются в органических растворителях и способны плавиться.

2) **Резитольная стадия.** При дальнейшей поликонденсации резольные смолы переходят в резитолы. Резитолы не растворяются

в органических растворителях, но набухают. При повышении температуры не плавятся, но размягчаются.

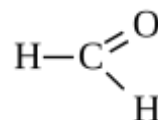
3) **Резитная стадия.** Резитолы при дальнейшем нагревании переходят в резиты. Это неплавкие, нерастворимые продукты с макромолекулой пространственного строения:



Феноло-альдегидные смолы являются **термореактивными**. В отличие от термопластических, они при нагревании утрачивают пластичность, переходят в неплавкое состояние и становятся нерастворимыми. Термопластические смолы, напротив, при охлаждении возвращаются в первоначальное состояние. К термопластическим смолам принадлежат: полиэтилен, полипропилен, полистирол, каучук и др.

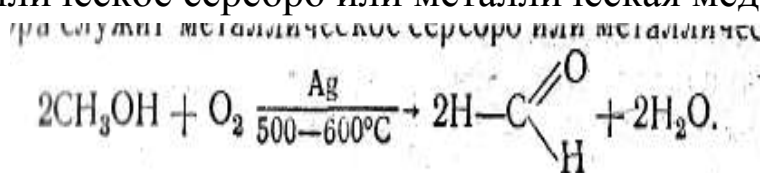
Из феноло-альдегидных смол получают пластмассы, которые называются **фенолпластами** или **бакелитами**. Для приготовления изделий из бакелита обычно берут резольную или резитольную смолу, растирают в порошок, добавляют различные наполнители (древесную муку, асбест) и получают так называемые пресс-порошки. Из пресс-порошков методом горячего прессования изготавливают различные электро- и радиотехнические детали (для автомобилей и самолетов, телефонные аппараты и др.). При дальнейшей термической обработке смола из резольной или резитольной стадии переходит в резитную. Изделие становится

неплавким и нерастворимым.



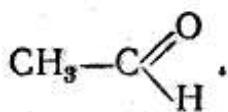
Мурнвьиный альдегид, формальдегид

Бесцветный газ с резким специфическим запахом. Хорошо растворяется в воде. Водный раствор формальдегида носит название формалина (обычно применяют 40 %-ный раствор). Основным промышленным методом получения формальдегида, является каталитическое окисление метанола. Метиловый спирт окисляют кислородом воздуха при температуре 500-600 °С. В качестве катализатора служит металлическое серебро или металлическая медь:



Формальдегид широко применяют для производства полиформальдегида, феноло-формальдегидных, карбамидных и других смол. Формальдегид служит исходным веществом для производстве красителей, фармацевтических препаратов, синтетического каучука, взрывчатых веществ и многих других органических соединений.

Формальдегид ядовит. Формалин нашел применение в медицине как антисептик,



Уксусный альдегид

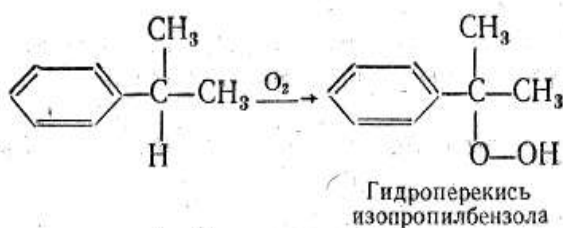
. Это бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения 21 °С. Хорошо растворяется в воде.

В промышленности его получают по реакции Кучерова гидратацией ацетилен: смесь ацетилен и водяного пара при температуре 90-100 °С пропускают в гидратор, в котором находите; раствор сернокислой ртути в серной кислоте. При этом образуете уксусный альдегид (выход 95 %). Уксусный альдегид является важнейшим исходным соединением для получения уксусной кислоты пластических масс, в том числе фенопластов,

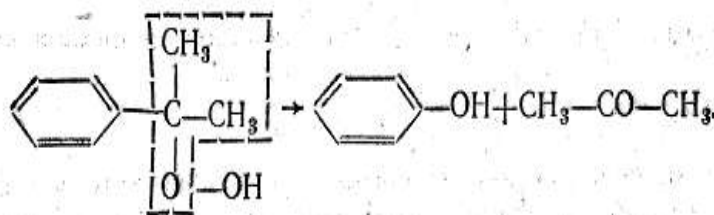
лекарственных веществ и т. д. При действии кислот он легко полимеризуется,

Ацетон, диметилкетон $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Температура кипения 56°C . Хорошо растворяется в воде.

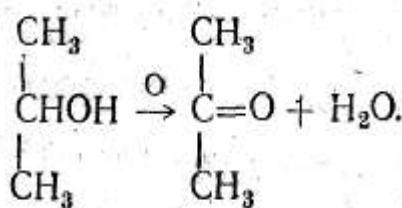
Основным промышленным методом получения ацетона является каталитическое окисление изопропилбензола кислородом воздуха:



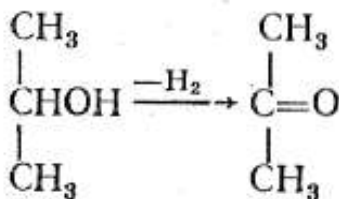
Гидроперекись изопропилбензола под действием серной кислоты расщепляется на ацетон и фенол (этот метод применяется также для получения фенола):



Ацетон можно получить, пропуская пары изопропилового спирта в смеси с воздухом над серебряным катализатором при $450\text{-}500^\circ\text{C}$:



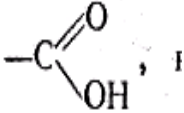
При этом может протекать и процесс дегидрирования:



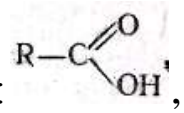
Ацетон применяют в промышленности как растворитель (в

производстве искусственного волокна, бездымного пороха, киноплёнки, лекарственных препаратов, лаков и др.), а также в качестве исходного сырья и органическом синтезе.

3.4. Строение и свойства карбоновых кислот

Органические кислоты содержат группу , называемую **карбоксильной группой** или **карбоксилем** и включающую карбонильную группу $=C=O$ и гидроксил $-OH$. От сочетания названий этих двух групп произошло ее название.

Кислоты бывают **предельные**, и **непредельные**, а в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле – **одноосновные**, **двухосновные**, **трехосновные** и т. д.

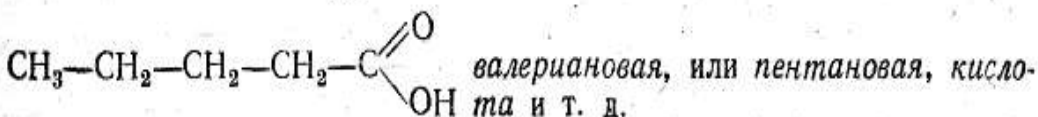
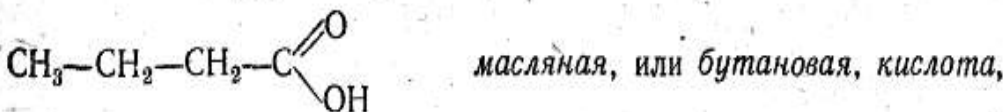
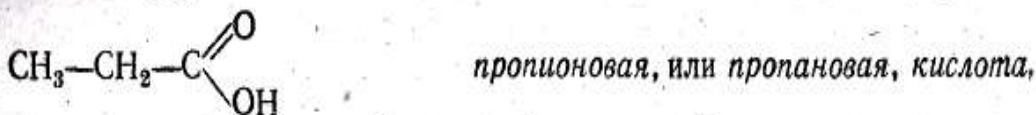
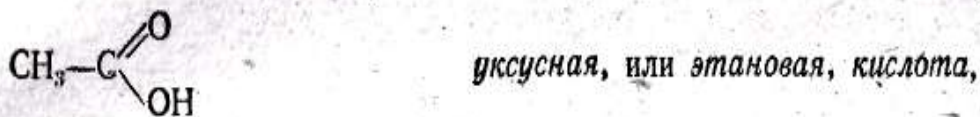
Общая формула предельных одноосновных кислот: , где R – органический радикал. В непредельных кислотах в органическом радикале содержится кратная связь.

Остаток карбоновой кислоты  называется **ацилом**, в частности, остаток муравьиной кислоты  называется **формилом**, уксусной кислоты  – **ацетилом**, пропионовой кислоты  **пропионилом**, масляной кислоты  – **бутирилом**, и т. д.

Для карбоновых кислот обычно применяют исторически возникшие названия, которые указывают на природный источник, из которого была впервые выделена кислота.

По международной номенклатуре названия кислот составляют путем прибавления окончания **-овая** и слова **кислота** к названиям

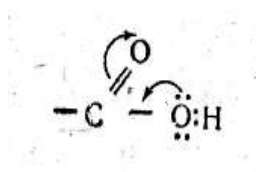
углеводородов с тем же числом углеродных атомов, что и в молекуле кислоты. Например:



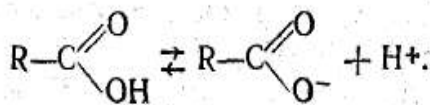
Свойства кислот. Первые представители гомологического ряда кислот являются жидкостями. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты обладают резким запахом, хорошо растворяются в воде. Последующие кислоты, начиная с масляной, имеют неприятный запах и ограниченно растворяются в воде. Высшие кислоты – твердые вещества, не растворимые в воде.

Органические кислоты, благодаря сильному влиянию карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ на гидроксил $-\text{OH}$, обладают, в отличие от спиртов, ярко выраженными кислотными свойствами.

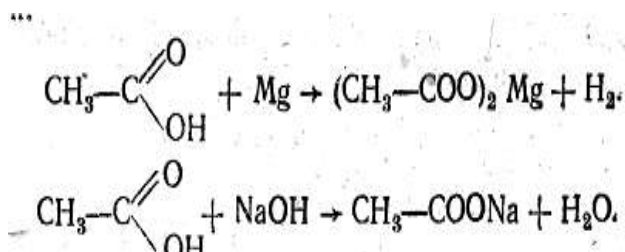
Отрицательный карбонильный кислород оттягивает электроны и понижает электронную плотность атома углерода. Это вызывает сдвиг электронов в карбоксильной группе, вследствие чего связь водородного атома с кислородом в гидроксиде ослабляется и появляется возможность отщепления иона водорода:



Карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы:

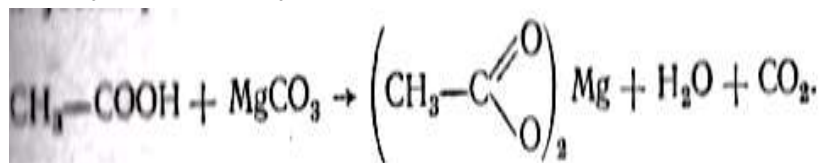


При взаимодействии с металлами и основаниями они образуют соли:

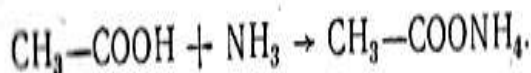


Водные растворы карбоновых кислот окрашивают лакмус в красный цвет.

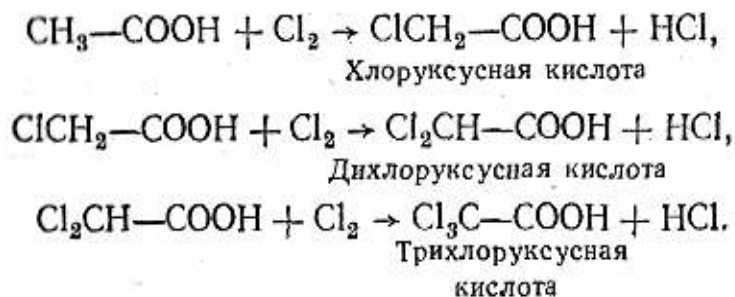
Органические кислоты взаимодействуют с карбонатами, вытесняя угольную кислоту:



Они взаимодействуют с аммиаком, образуя соли, например ацетат аммония:

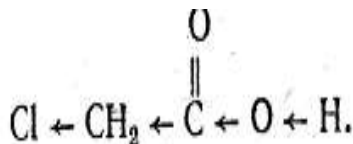


Кислотные свойства карбоновых кислот усиливаются при наличии в их радикалах заместителей с отрицательным индукционным эффектом. Например, при действии хлора на уксусную кислоту можно последовательно заменить все три атома водорода атомами хлора:

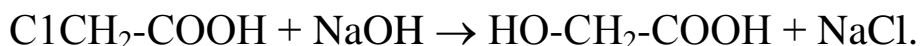
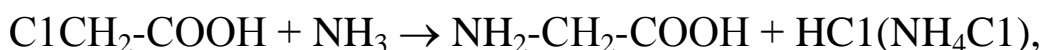


При этом резко возрастают кислотные свойства: хлоруксусная

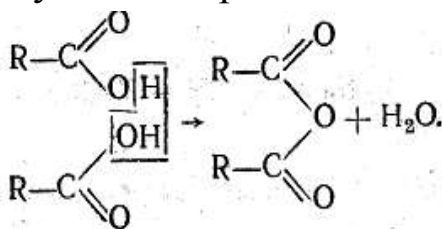
кислота в 80 раз, а трихлоруксусная кислота в 15000 раз сильнее уксусной. Причина этого в том, что заместители, обладающие отрицательным индукционным эффектом, увеличивают сдвиг электронов в карбоксильной группе. В хлоруксусной кислоте процесс оттяжки электронных пар можно представить следующим образом:



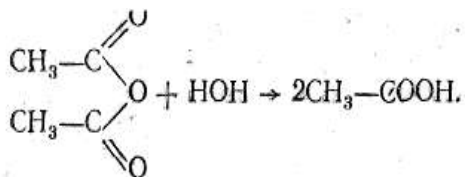
Смещение σ -электронов принято обозначать прямыми стрелками. На атом хлора в хлоруксусной кислоте оказывает большое влияние отрицательная карбоксильная группа. Поэтому он более реакционноспособен, чем хлор в хлорпроизводных углеводородов и легко замещается на аминогруппу или на гидроксильную группу:



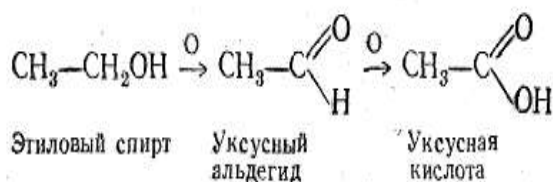
То же самое наблюдается в других галогензамещенных кислотах. Карбоновые кислоты при отщеплении воды от двух молекул кислоты образуют ангидриды:



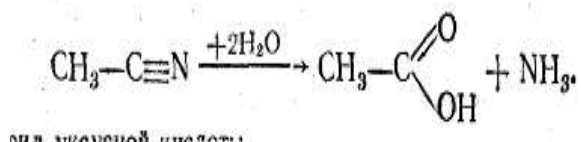
Практически ангидриды получают не путем отщепления воды от кислоты, а другими методами. При нагревании с водой ангидриды кислот реагируют с образованием кислот:



Карбоновые кислоты получают несколькими способами. Одним из них является окисление спиртов и альдегидов:

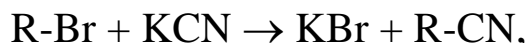


Общим способом получения кислот является гидролиз нитрилов кислот, который протекает при нагревании их с разбавленными минеральными кислотами:



Нитрил уксусной кислоты

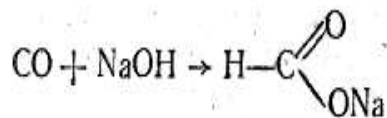
Нитрилы кислот образуются при действии цианида калия или натрия на галогенопроизводные предельных углеводородов:



Муравьиная кислота H-COOH . Бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения $100,5^\circ\text{C}$. Смешивается с водой в любых соотношениях. Это едкая жидкость, при попадании на кожу вызывает ожог. Боль от укусов муравьев и раздражающее действие крапивы вызываются муравьиной кислотой.

В муравьиной кислоте карбоксильная группа связана с водородом, из-за чего она проявляет особые свойства. Так, подобно альдегидам, она обладает сильным восстановительным действием, поэтому в промышленности ее применяют в качестве восстановителя, протравы при крашении и др.

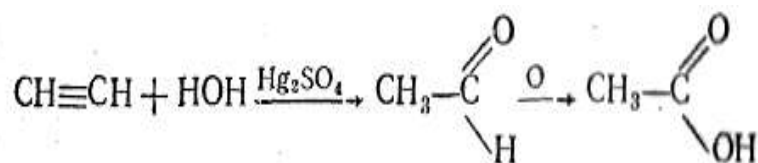
В технике муравьиную кислоту получают взаимодействием оксида углерода с нагретым едким натром под давлением 6-8 атм:



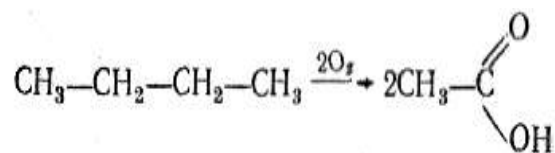
Полученную натриевую соль разлагают разбавленной серной кислотой и затем отгоняют муравьиную кислоту.

Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$. Бесцветная жидкость с резким запахом, легко смешивается с водой. Безводная кислота имеет температуру кипения $118,5^\circ\text{C}$ и температуру плавления $16,6^\circ\text{C}$.

При охлаждении она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, за что и получила название ледяной уксусной кислоты. В промышленности уксусная кислота получается окислением уксусного альдегида. Из 800 кг уксусного альдегида получается около 1 т уксусной кислоты:



В последнее время приобрел значение новый способ получения уксусной кислоты, основанный на жидкофазном окислении бутана кислородом воздуха при 150-170 °С и давлении 50 атм:



Реакция протекает сложнее, чем следует из схемы. Кроме уксусной кислоты образуется ряд побочных продуктов.

Уксусная кислота служит для получения пластических масс, искусственного волокна, красителей, киноплёнки и др. Соли уксусной кислоты являются протравами, служащими для закрепления красителей на волокне.

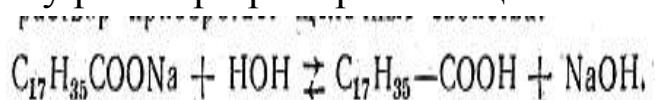
В пищевой промышленности уксусную кислоту применяют для консервирования продуктов и в виде уксуса, который представляет собой 3-5 %-ный раствор уксусной кислоты. Ряд сложных эфиров уксусной кислоты используется в кондитерском производстве.

Высшие жирные кислоты. Из высших предельных кислот наибольшее значение имеют пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ и стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ кислоты. Они (а также непредельная олеиновая кислота) входят в состав жиров и образуются при их гидролизе. Это твердые вещества без запаха, нерастворимые, в воде.

В настоящее время высшие карбоновые кислоты с числом углеродных атомов от 10 до 20 получают окислением парафина кислородом воздуха при температуре около 120-150 °С и давлении 7-20 атм в присутствии солей кобальта, марганца или хрома как

катализаторов.

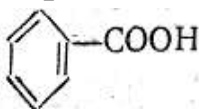
Соли высших жирных кислот называются **мылами**. В состав мыла могут входить катионы различных металлов. Мыла могут быть растворимыми и нерастворимыми в воде. К растворимым мылам принадлежат соли только щелочных металлов. Мыла, в состав которых входят катионы других металлов (магния, кальция, свинца и др.), нерастворимы в воде (чем объясняются плохие моющие свойства мыла в жесткой воде). Натриевые соли высших жирных кислот - твердые мыла, калиевые соли - жидкие (медицинские) мыла. Обычно мыла получают омылением жиров с помощью едких щелочей. В водных растворах мыла подвергаются гидролизу, поэтому раствор приобретает щелочные свойства:



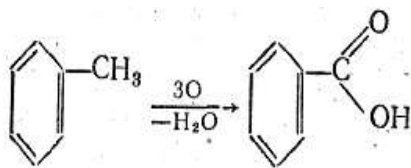
В настоящее время для изготовления мыла используют высшие карбоновые кислоты, полученные окислением парафина.

Ароматические кислоты. Являются производными ароматических углеводородов. Они могут быть, подобно алифатическим кислотам, одноосновными, двухосновными и т. д.

Одноосновная кислота ряда бензола со связанной с ядром



карбоксильной группой носит название **бензойной** кислоты. Ее получают окислением толуола перманганатом калия:

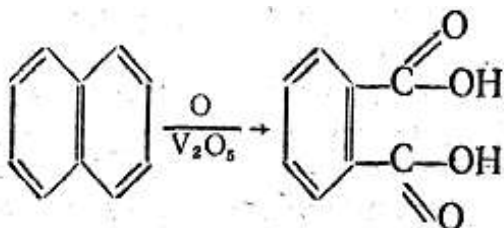


Бензойная кислота - кристаллическое вещество с температурой плавления 122°C , обладает антисептическими свойствами. Находит применение при консервировании продуктов питания, в медицине, органическом синтезе для получения различных органических веществ (красителей и др.).

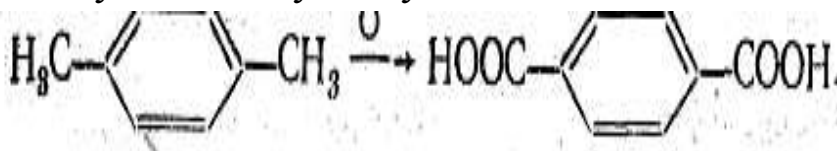
Из двухосновных ароматических кислот практическое значение имеют **фталевые** кислоты – **ортофталевая** и **терефталевая**:



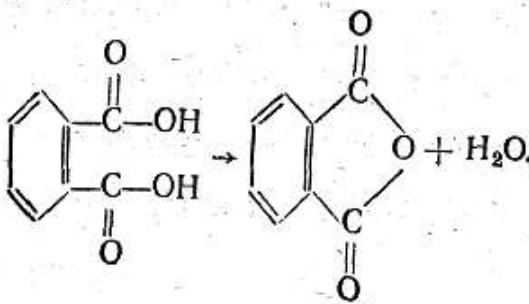
Ортофталевую кислоту получают окислением нафталина кислородом воздуха при температуре около 450°C в присутствии V_2O_5 как катализатора:



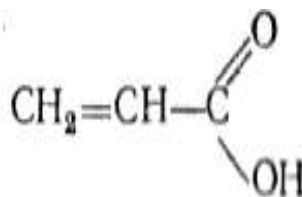
Терефталевую кислоту получают окислением *n*-ксилола:



Фталевые кислоты - бесцветные кристаллические вещества. Ортофталевая кислота при нагревании легко образует ангидрид (фталевый ангидрид):



Непредельные кислоты. В непредельных кислотах карбоксил связан с радикалом, содержащим непредельные связи. Простейшая кислота с двойной связью называется акриловой:



Следующая кислота этиленового ряда существует в виде трех структурных изомеров:



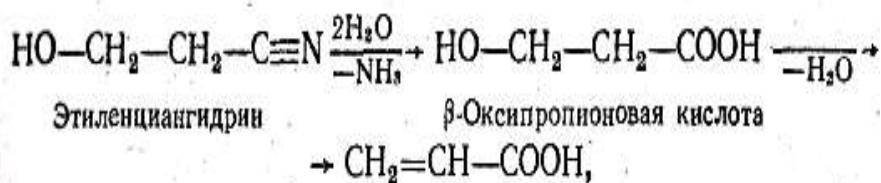
Таким образом, изомерия непредельных кислот зависит от разветвленности цепи углеродных атомов и положения двойной связи.

Положение дичиной связи по отношению к карбоксильной группе обозначают буквами греческого алфавита. Акриловая, метакриловая и кротоновые кислоты - α , β -ненасыщенные кислоты, а винилуксусная кислота является β -, γ -ненасыщенной кислотой.

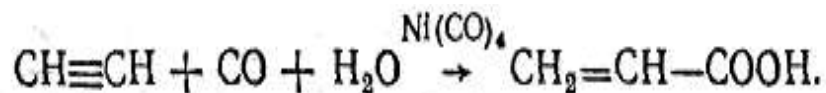
Из ненасыщенных кислот наибольшее значение имеют акриловая, метакриловая и олеиновая.

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Бесцветная жидкость с острым запахом, температурой кипения 141°C и температурой плавления 13°C .

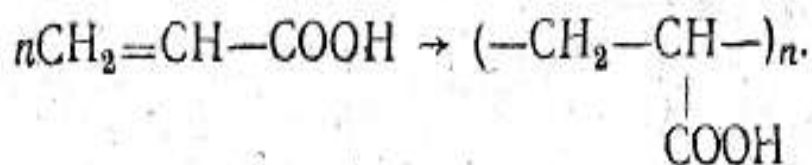
В промышленности акриловую кислоту получают нагреванием этиленциангидрина с разбавленной серной кислотой:



а также оксосинтезом, который состоит в действии на ацетилен окиси углерода и воды в присутствии карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

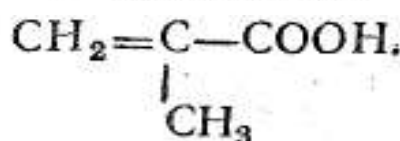
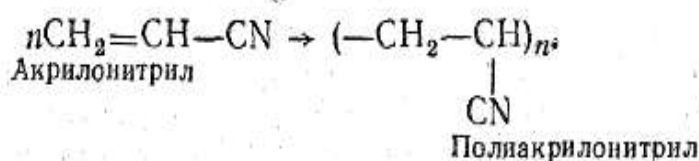


Акриловая кислота легко полимеризуется в полиакриловую кислоту:



В промышленности получают преимущественно эфиры акриловой кислоты, которые также легко полимеризуются и притягиваются для получения пластмасс.

Большое значение, имеет нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил). Эта жидкость с температурой кипения 78°C . При полимеризации акрилонитрила получается полиакрилонитрил, из которого готовят волокно *нитрон*, или *орлон*. Нитрон напоминает собой шерсть.

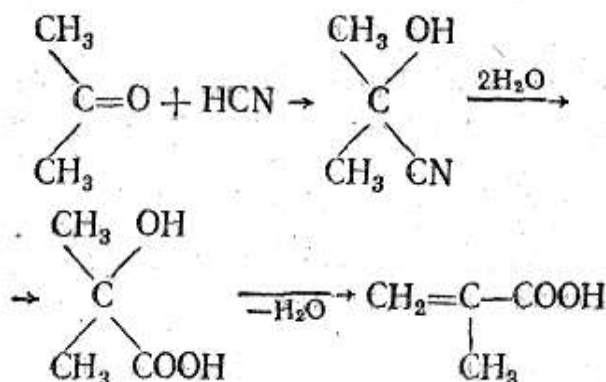


Метакриловая кислота

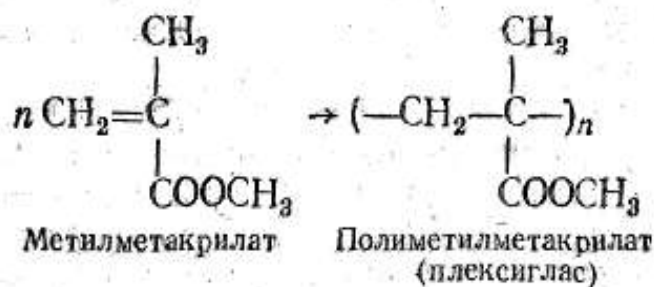
Бесцветная

жидкость с температурой кипения 161°C и температурой плавления 15°C .

В промышленности ее получают из ацетона:



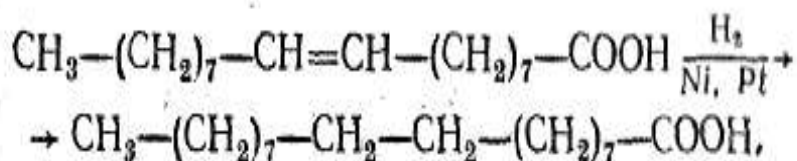
Большое значение имеют эфиры метакриловой кислоты. При полимеризации метилового эфира метакриловой: кислоты (метилметакрилата) получают пластическую массу, которая называется *плёксигласом* или *органическим стеклом*:



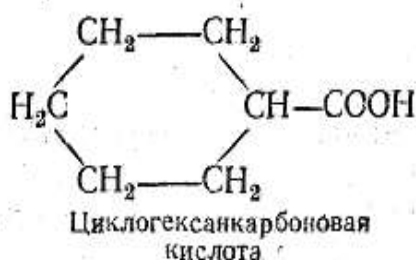
В технике широко применяют пластические массы на основе сополимеров метилметакрилата и акрилонитрила, Органическое стекло вставляют в иллюминаторы, окна автомашин из нее изготовляют многие изделия,

Олеиновая кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Маслянистая жидкость с температурой плавления 14°C . Вместе с пальмитиновой и стеариновой кислотами входит в состав жиров. В особенно больших количествах входит в состав подсолнечного, оливкового, льняного и других растительных масел.

При гидрировании превращается в стеариновую кислоту:



Нафтеновые кислоты - карбоновые кислоты циклопарафинов, или нафтенов. Наиболее устойчивыми являются циклопента- и циклогексанкарбоновые кислоты, а также их ГОМОЛОГИ.

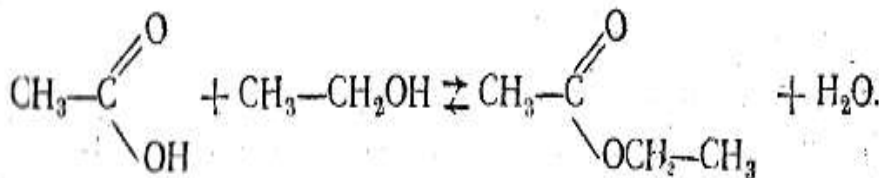
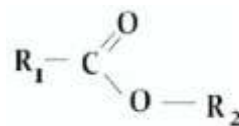


При очистке нефтяных продуктов щелочью образуются натриевые соли нафтеновых кислот. Эти соли обладают моющей способностью. Технический продукт известен под названием **мылонафта**.

3.5. Структура и свойства сложных эфиров и жиров

Сложные эфиры карбоновых кислот

получаются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами:



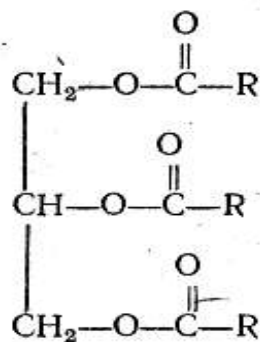
Реакция получения сложного эфира называется реакцией **этерификации**. Ускоряют реакцию этерификации ионы водорода, поэтому ее проводят в присутствии небольшого количества серной или соляной кислоты.

При нагревании сложного эфира с водой происходит разложение сложного эфира на кислоту и спирт. Эта реакция обратна реакции этерификации и называется реакцией **омыления** или **гидролиза**. Реакция, омыления ускоряется ионами водорода и гидроксидом. Особенно быстро омыление сложных эфиров протекает в щелочной среде.

Реакция образования сложных эфиров является обратимой и равновесной.

Сложные эфиры имеют большое практическое значение. Их применяют в промышленности в качестве растворителей и промежуточных продуктов при синтезе различных органических соединений. Они входят в состав различных эфирных масел и ряда природных продуктов.

Жиры - это сложные эфиры высших кислот и глицерина. Общая формула жиров



где R - углеводородные остатки высших жирных кислот одинаковые или разные.

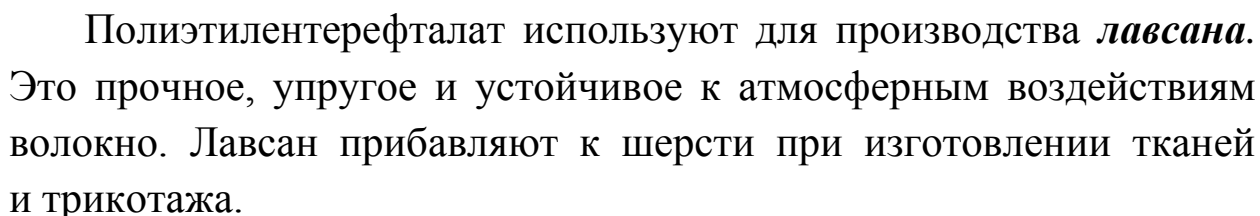
Из предельных кислот, входящих в состав жиров, наиболее важными являются пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; из непредельных - олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Молекулы высших жирных кислот, входящих в состав природных жиров, всегда содержат четное число атомов углерода.

Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в эфире и бензине. Жиры, содержащие предельные кислоты, являются твердыми, а содержащие непредельные кислоты - жидкими. Наиболее ценные пищевые жиры (сало, коровье масло) представляют собой твердые вещества. Твердые жиры нужны и для получения высококачественного мыла. Растительные жиры - жидкости, и для получения мыла они непригодны.

В настоящее время жидкие жиры превращают в твердые путем *гидрогенизации*. Ее проводят при температуре 175-190 °C и небольшом избыточном давлении водорода в присутствии никеля как катализатора. Гидрогенизированные жиры применяют для приготовления маргарина и мыла.

Непредельные жиры (подсолнечное, льняное и другие жидкие масла) применяют для производства олифы, масляных красок и др.

В последнее время в народном хозяйстве широко применяются высокомолекулярные сложные эфиры. Их получают путем поликонденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами. Например, при поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем образуется высокомолекулярный сложный эфир, называемый *полиэтилентерефталатом*:



При нагревании ангидрида ортофталевой кислоты с многоатомными спиртами получают алкидные смолы. Некоторые алкидные смолы имеют тривиальные названия, по которым можно определить, из какого исходного сырья эти смолы получены. Например, алкидные смолы, получаемые на основе фталевого ангидрида и глицерина, называются глифталевыми, а из фталевого ангидрида и пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$ - пенталевыми. Алкидные смолы применяют в лакокрасочной промышленности.

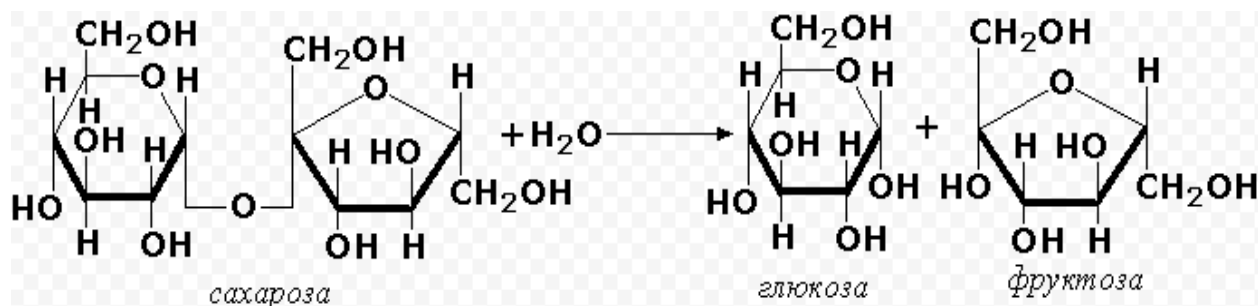
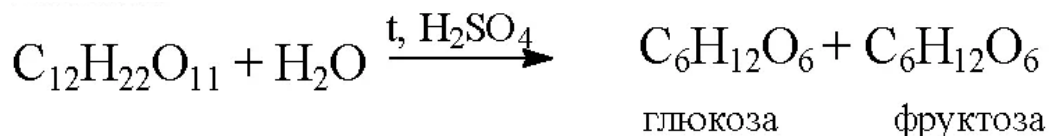
3.6. Строение и свойства углеводов

Моносахариды, дисахариды и полисахариды

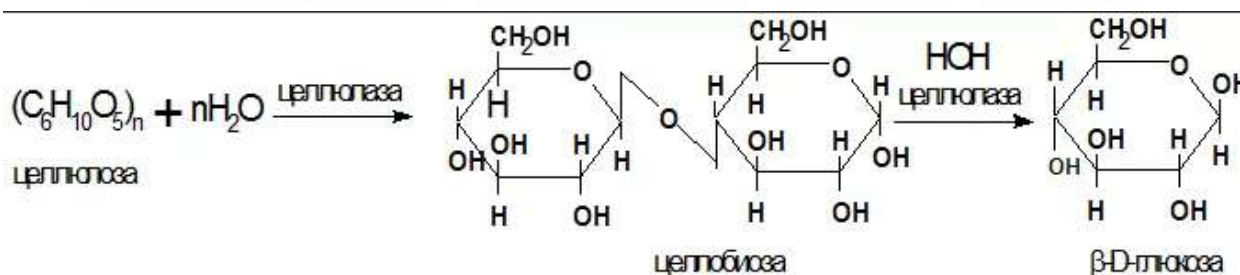
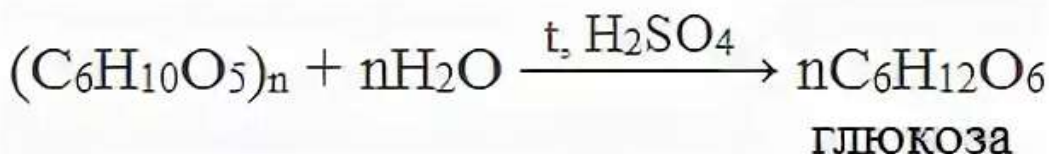
Углеводы состоят из углерода, водорода и кислорода, причем водород и кислород находятся в том же соотношении, что и в воде. Общая формула углеводов $C_n(H_2O)_m$. Они как бы состоят из углерода и воды, чем и объясняется их название. Однако известны углеводы, в которых не соблюдается указанное соотношение. Известны также органические соединения, состав которых можно выразить приведенной выше формулой, но которые не принадлежат к классу углеводов (уксусная кислота $C_2H_4O_2$, формальдегид CH_2O).

Углеводы делят на три группы: 1) **моносахариды**, или **монозы**

(глюкоза, фруктоза); 2) **дисахариды**, или **диозы**, дающие при гидролизе две молекулы моносахаридов (сахароза, или тростниковый сахар, при гидролизе образует глюкозу и фруктозу):



3) **полисахариды**, или **полиозы**, - высокомолекулярные вещества, растворимые в воде при полном гидролизе распадающиеся на n молекул моносахаридов. Например, **крахмал** и **клетчатка** (целлюлоза) гидролизуют по схеме:



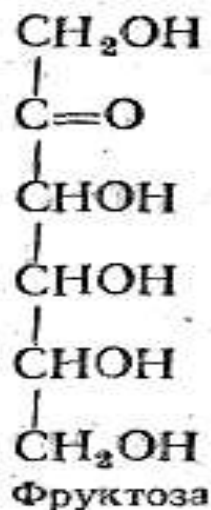
Моносахариды принадлежат к альдегидо- и кетонспиртам. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называют **альдозами**, а моносахариды, содержащие кетонную группу, - **кетозами**.

В зависимости от числа кислородных атомов в молекуле различают **биозы**, **триозы**, **тетрозы**, **пентозы**, **гексозы**, **гептозы** и т. д.

Углеводы в большом количестве содержатся в растительных и животных организмах. В природе большей частью распространены

пентозы и гексозы.

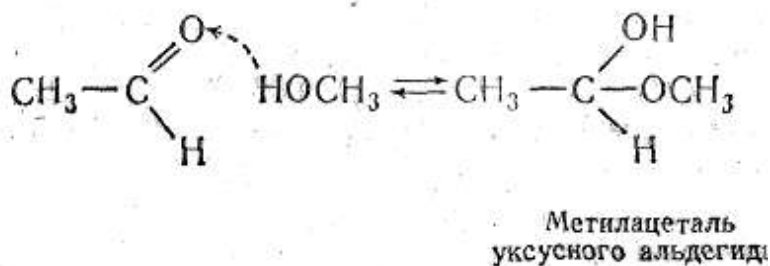
Глюкоза и фруктоза принадлежат к гексозам. Глюкоза - это альдегидоспирт, фруктоза - кетоноспирт. Немецкий химик Э. Фишер на основе изучения их химических свойств вывел следующие формулы:



Позже было показано, что приведенные формулы не в полной мере выражают строение указанных углеводов. Некоторые химические реакции моносахаридов не согласуются с этими формулами. Так, моносахариды не реагируют с гидросульфитом натрия; в инфракрасных спектрах моносахаридов отсутствуют полосы поглощения, характерные для альдегидов и кетонов.

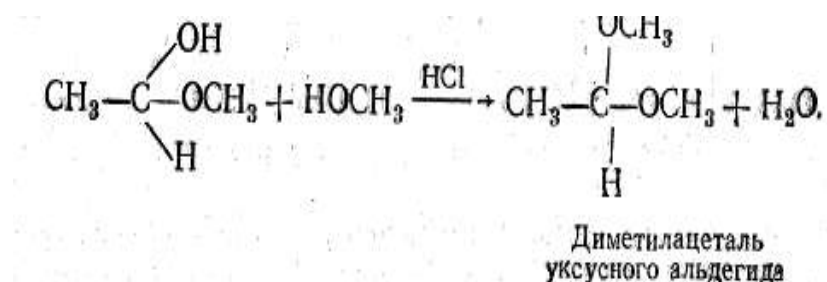
За счет одного из гидроксильных групп легко образуются эфиры, которые очень распространены в живой природе и получили название *гликозидов*.

Известно, что альдегиды и кетоны реагируют со спиртами, образуя соединения, которые называются **полуацетальми**:

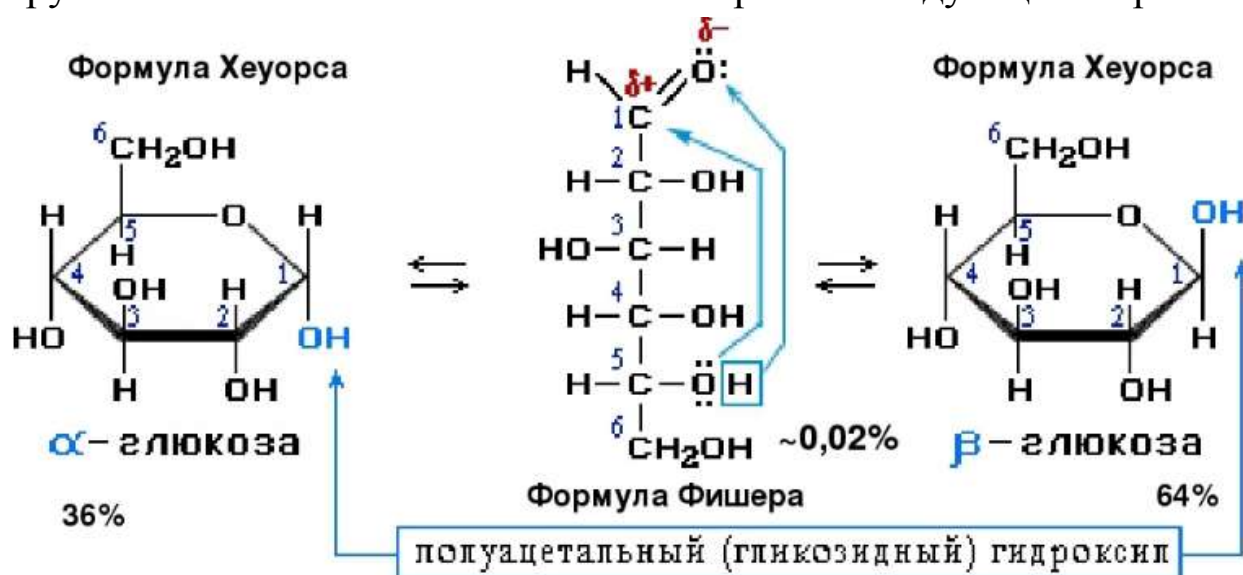


В полуацеталах гидроксил, называемый полуацетальным, имеет иные свойства, чем спиртовый гидроксил. Он легко реагирует со

спиртами в присутствии катализаторов, например кислот, и дает ацетали:



Аналогично внутри молекулы моносахарида может происходить взаимодействие спиртовой группы с альдегидной или кетонной группой. Схематически это можно изобразить следующим образом:



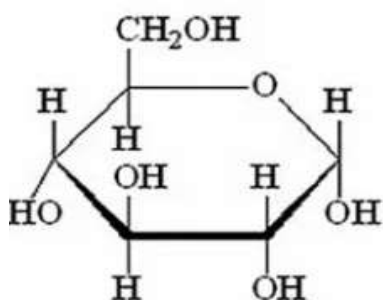
Строение фруктозы



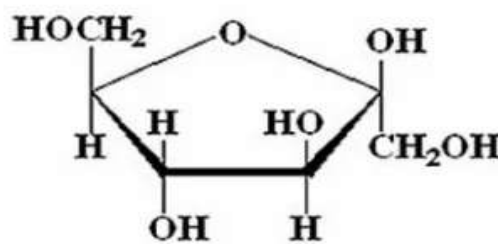
Получается **циклический полуацеталь**. Циклические полуацетали моносахаридов могут быть шестичленными или

пятичленными. Пятичленные и шестичленные циклы наиболее устойчивы. Полуацетальный гидроксил называется *гликозидным* гидроксилом. За счет этого гидроксила образуются гликозиды.

Английский ученый В. Н. Хеуорс предложил для наглядного изображения моносахаридов как циклических полуацеталей **перспективные формулы**. В этих формулах полуацетальные кольца изображены в виде проекции пяти- или шестиугольников, расположенных перпендикулярно плоскости чертежа. Атомы водорода и гидроксильные группы записаны по обе стороны кольца. Три передние связи обозначаются жирными линиями. В формулах моносахаридов углерод, с которым связан полуацетальный гидроксил, обычно располагают в правом углу от наблюдателя, кислородный атом в кольце – за плоскостью чертежа. В формулах дисахаридов и полисахаридов расположение этих атомов может быть иным. В перспективных формулах Хеуорса обычно углеродные атомы в кольцах не пишут:

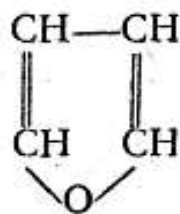


Глюкоза

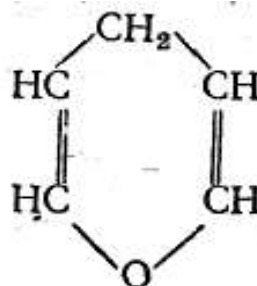


Фруктоза

В. Н. Хеуорс предложил и новую номенклатуру углеводов. Полуацетальные формы моносахаридов с шестичленным кольцом он назвал *пиранозными* формами или *пиранозами*, а содержащие пятичленное кольцо – *фуранозными* формами или *фуранозами*. Эти названия происходят от наименований кислородсодержащих гетероциклических соединений: фурана (с пятичленным кольцом) и пирана (с шестичленным кольцом):



Фуран

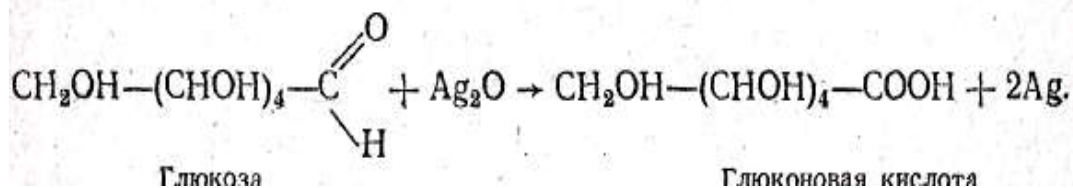


Пиран

Согласно номенклатуре Хеурса, полуацетальная форма глюкозы с шестичленным кольцом называется глюкопиранозой, а полуацетальная форма фруктозы с пятичленным кольцом - фруктофуранозой.

Моносахариды в кристаллическом состоянии являются циклическими полуацеталами, а их водные растворы образуют равновесную смесь полуацетальной и альдегидной или кетонной форм моносахарида. Как спирты, моносахариды образуют сложные и простые эфиры; с металлами они дают алкоголяты (сахараты).

При образовании сложных эфиров моносахаридов расходуется пять молекул органической кислоты. Так, уксуснокислые эфиры глюкозы и фруктозы имеют состав $C_6H_7O(OCO-CH_3)_5$. Следовательно, и глюкоза и фруктоза содержат по пять гидроксильных групп. В то же время водные растворы моносахаридов дают некоторые реакции, характерные для альдегидов или кетонов. Например, глюкоза с аммиачным раствором окиси, серебра образует *серебряное зеркало*:



При восстановлении глюкозы и фруктозы получается шестиатомный спирт - *сорбит*:



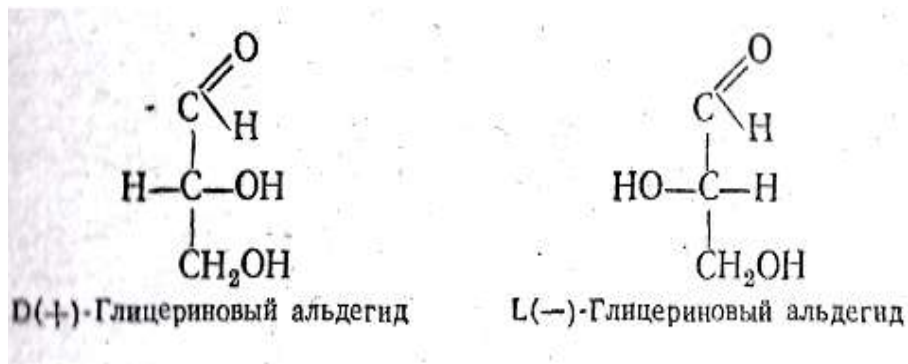
Среди углеводов распространено явление оптической изомерии. Все углеводы являются оптически активными. Например, в альдегидной форме альдогексоз имеется четыре, а в полуацетальной циклической форме - пять асимметрических

атомов углерода. Значит, число оптически активных изомеров альдогексоз для альдегидной формы $2^4=16$, а для полуацетальной. Формы $2^5=32$. Половина изомеров принадлежит к ряду D, а вторая половина - к ряду L.

Принадлежность к тому или иному ряду обусловлена строением четвертого (если рассматривать альдегидную форму) асимметрического атома; углерода, наиболее удаленного от альдегидной группы.

Каждый изомер имеет свой антипод, остальные по отношению к нему являются диастереомерами.

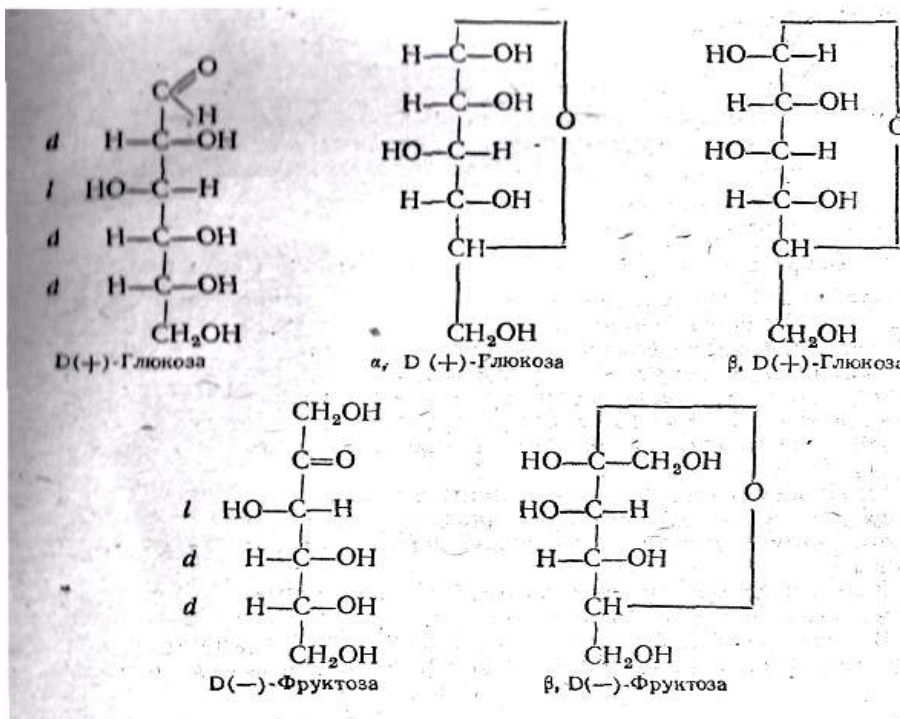
В качестве эталона для определения принадлежности к правому или левому ряду принят глицериновый альдегид, который имеет один асимметрический атом углерода, а поэтому - два оптических изомера. Условно для правого (D)-изомера глицеринового альдегида приписана конфигурация асимметрического углеродного атома, в которой водородный атом слева, а гидроксильная группа справа для левого (L)-изомера - наоборот:



Немецкий химик Э. Фишер, исходя из глицеринового альдегида, осуществил синтез всех 16 альдогексоз. Он сначала синтезировал тетразы, затем пентозы, и, наконец, гексозы, идентичные с природными. Глюкоза, являясь изомером альдогексоз, получила конфигурацию d, d, l, d.

Переход альдегидной формы глюкозы в циклическую полуацетального сопровождается появлением пятого асимметрического атома углерода и двух оптических изомеров: α (полуацетальный (гликозидный) гидроксил справа, а атом водорода

слева) и β (гликозидный гидроксил слева, а атом водорода справа):



В формулах Хеуорса (если кислород кольца размещен за плоскостью чертежа) в правых (и α) конфигурациях асимметрического атома углерода гидроксил находится снизу, а в левых (и β) гидроксил находится сверху.

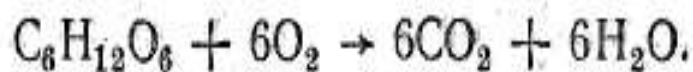
Знаки «+» и «-» здесь обозначают отклонение плоскости колебаний поляризованного света молекул соответственно вправо или влево.

При наличии нескольких асимметрических атомов в молекуле знак вращения плоскости поляризованного света может не совпадать с названием ряда, например, природная β -фруктоза принадлежит к D-ряду, а имеет сильное левое вращение, поэтому ее еще называют левулезой.

Глюкоза (виноградный сахар) $C_6H_{12}O_6$. Представляет собой бесцветное вещество с температурой плавления 146°C . Она широко распространена в природе: в свободном виде содержится в растениях, меде, в небольших количествах - в животных организмах, входит в состав многих полисахаридов.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала под действием минеральных кислот. Разработав также метод получения глюкозы из древесины.

Глюкоза является ценным питательным веществом. При ее окислении в организме выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности:



Глюкозу применяют в медицине, а также в качестве восстановителя при крашении.

Фруктоза (плодовый сахар) $C_6H_{12}O_6$. Представляет собой твердое вещество с температурой плавления 102-104 °С. Она содержится вместе с глюкозой в некоторых фруктах и в меде, входит в состав ряда полисахаридов. Фруктоза обладает значительно более сладким вкусом, чем глюкоза и сахароза. Сильный сладкий вкус меда обусловлен присутствием в нем фруктозы.

Фруктозу получают гидролизом полисахарида **инулина**, который содержится в большом количестве в клубнях георгин и земляной груши, в корнях цикория.

Сахароза (свекловичный, или тростниковый, сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 160 °С. Хорошо растворяется в воде. В значительном количестве содержится в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника, а также во многих плодах и овощах. Получают сахарозу из сахарной свеклы или сахарного тростника. Сахароза не дает реакций, характерных для альдегидов (серебряного зеркала), не является восстановителем.

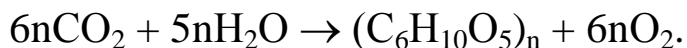
Сахароза имеет правое вращение плоскости колебаний поляризованного луча. При гидролизе, например при нагревании с водным раствором кислоты, сахароза распадается на α , D-глюкозу и β , D-фруктозу. Поскольку β , D-фруктоза обладает сильным левым вращением, то весь раствор приобретает левое вращение. Гидролизованная сахароза называется инвертным сахаром.

В сахарозе α , D-глюкоза и β , D-фруктоза соединены кислородным мостиком за счет обоих гликозидных гидроксильных групп.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$. Белый аморфный, порошок, нерастворим

в воде. В горячей воде набухает и образует коллоидный раствор.

Крахмал образуется в зеленых листьях в результате **фотосинтеза** под действием солнечной энергии. В общем виде реакцию фотосинтеза можно представить следующим образом:



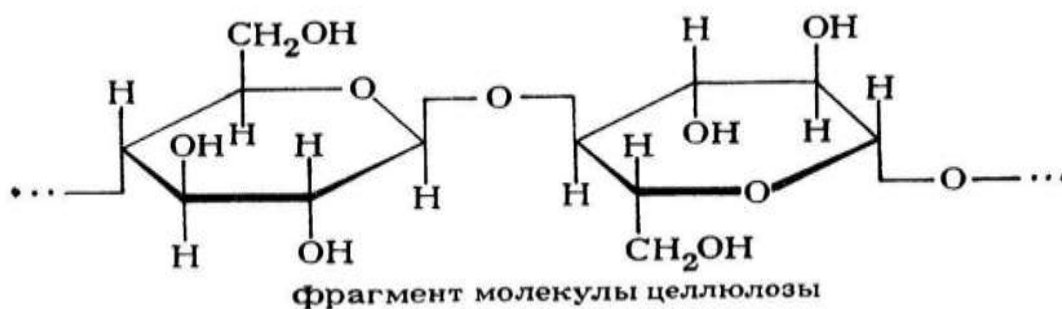
Молекулы крахмала состоят из остатков глюкозы, соединенных между собой в длинную цепь. Молекулярная масса крахмала достигает 100 000. Ниже приведена часть цепи молекулы крахмала:



Крахмал откладывается в клубнях и других частях растений. Его получают из клубней картофеля и из зерна (кукурузы, пшеницы) путем разрыхления клеток и вымывания водой. При гидролизе крахмала с разбавленными кислотами образуется глюкоза. Характерной реакцией на крахмал является действие иода. При этом появляется синяя окраска.

Крахмал – основной углевод в пище человека (хлеб, картофель, крупы и др.). Он находит применение в технике, медицине. В результате брожения из него образуется спирт.

Клетчатка (целлюлоза) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ является основной составной частью растительных клеток. В состав древесины входит от 50 до 70 %, а в состав хлопка - до 90 % целлюлозы. Целлюлоза представляет собой очень длинные цепи остатков глюкозы (формула подобна формуле крахмала).



Целлюлоза не растворяется в воде и в обычных органических растворителях, но растворяется в аммиачном растворе гидроксида меди – реактиве Швейцера. Из этого раствора она осаждается при добавлении кислоты.

При гидролизе целлюлозы путем нагревания с разбавленными кислотами образуется глюкоза.

Как и крахмал, целлюлоза не дает реакций, характерных для карбонильных соединений, но дает реакции, характерные для спиртов. Она образует сложные и простые эфиры.

В элементарной ячейке целлюлозы, как и в крахмале, содержатся три гидроксильные группы, поэтому существуют как полные, так и неполные эфиры целлюлозы. Некоторые эфиры целлюлозы применяются для производства искусственных волокон и пластмасс. При реакции целлюлозы с азотной кислотой в присутствии серной кислоты получают азотнокислые эфиры целлюлозы (**нитраты**):



Смесь моно- и динитратов целлюлозы называется **коллоксилином**. Его применяют для изготовления основы киноплёнки и нитролаков. Из коллоксилина, камфоры и спирта вырабатывают целлулоид, из которого производят различные изделия. Тринитрат целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$ называется

пироксилином. Это взрывчатое вещество применяется для изготовления бездымного пороха.

Большое значение имеют сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты (**ацетаты**). При обработке целлюлозы уксусным ангидридом и уксусной кислотой в присутствии катализатора - серной кислоты получается **триацетат целлюлозы**, или **триацетилцеллюлоза** $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$.

Триацетат целлюлозы (первичный ацетат) плохо растворяется в органических растворителях, поэтому частичным омылением его обычно превращают в так называемый **вторичный ацетат** $[C_6H_7O_3(OH)(OCOCH_3)_2]_n$, представляющий собой **диацетат целлюлозы**. Диацетат целлюлозы растворим в органических растворителях. Он применяется при производстве ацетатного волокна, Прядильную массу (раствор диацетата целлюлозы в смеси ацетона с этиловым спиртом) продавливают через фильеры. Ацетон и спирт удаляют нагретым воздухом, а образовавшиеся тонкие волокна скручивают в одно общее волокно.

Диацетат целлюлозы применяют также для получения основы киноплёнки. Такая плёнка неогнеопасна.

В последнее время для получения волокна, и киноплёнки начали применять триацетат целлюлозы. Он хорошо растворяется в смеси хлористого метилена CH_2Cl_2 и этилового спирта (или ацетона). Триацетат целлюлозы менее гигроскопичен, чем вторичный ацетат, и изделия из него обладают лучшими механическими свойствами.

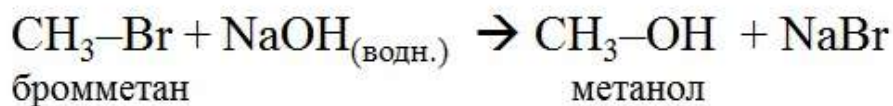
В производстве лаков и пластмасс нашли практическое применение метиловые, этиловые и бензиловые эфиры целлюлозы.

3.7. Техносферная опасность производств по получению и переработке кислородсодержащих органических соединений

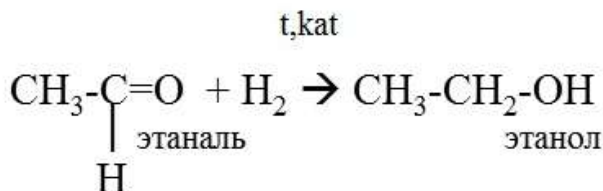
Обобщим полученные выше знания и рассмотрим основные способы получения кислородсодержащих органических соединений.

Получение одноатомных спиртов лабораторные способы

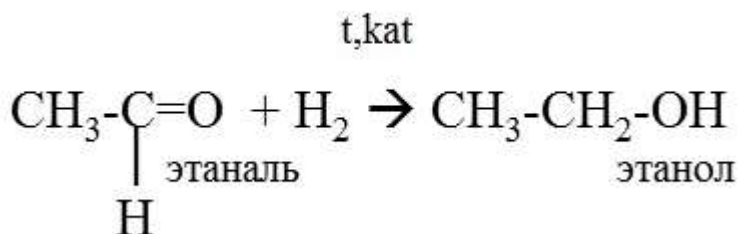
1. Щелочной гидролиз моногалогенпроизводных алканов



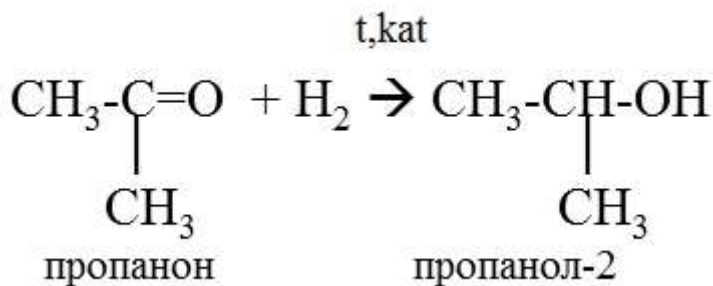
2. Восстановление карбонильных соединений.



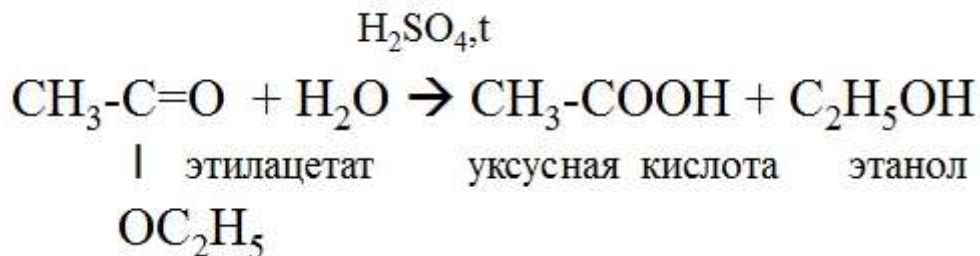
При гидрировании альдегидов получают первичные спирты:



При гидрировании кетонов образуются вторичные спирты:

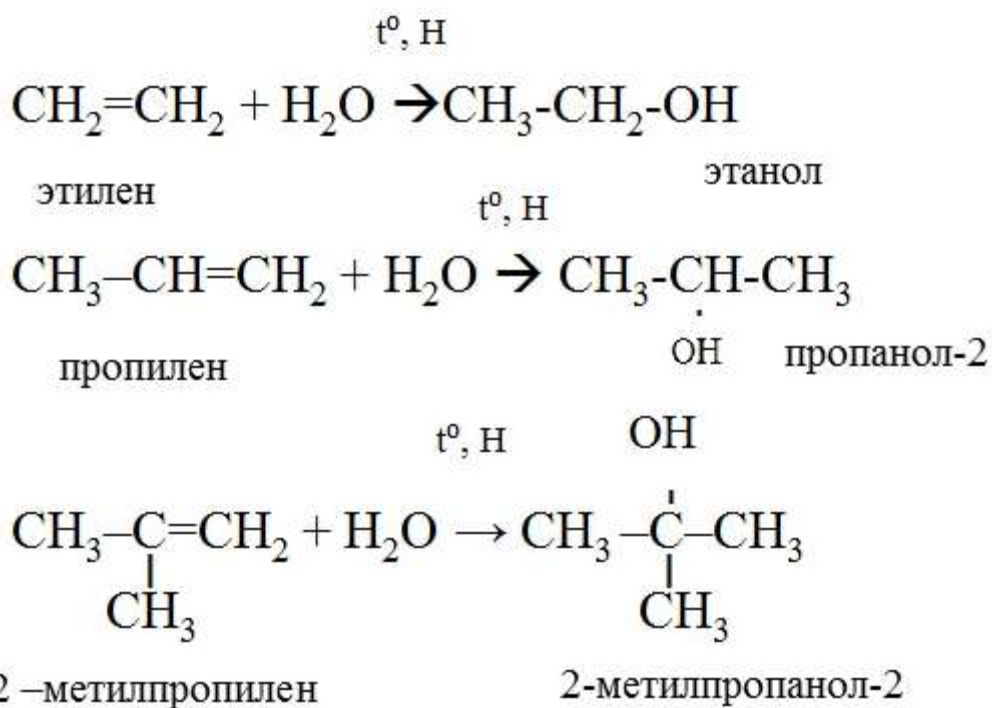


3. Гидролиз сложных эфиров



Промышленные способы получения

4. Гидратация алкенов присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов.

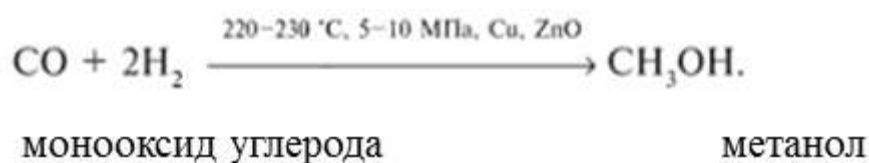


5. Получение метанола из синтез-газа 1 стадия:

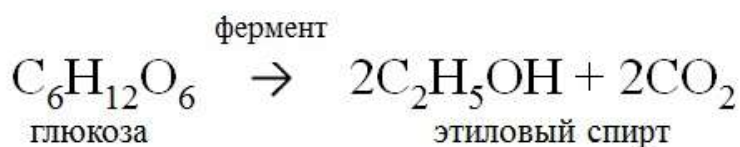


Конверсия природного газа в синтез-газ: 2стадия:

Каталитический синтез метанола из монооксида углерода и водорода Сырьем для синтеза метанола служит синтез-газ (CO + H₂), обогащенный водородом



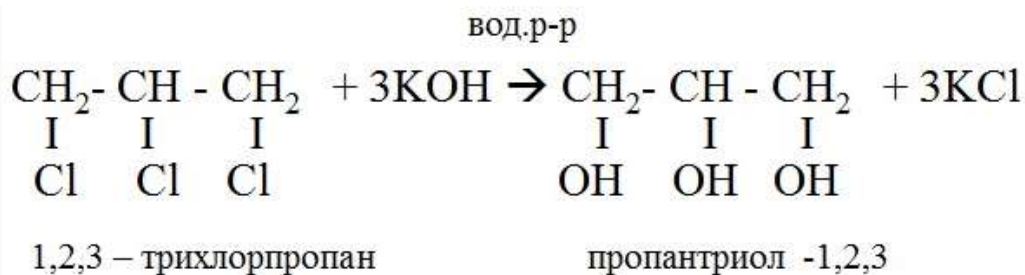
6. Получение этанола спиртовым брожением глюкозы



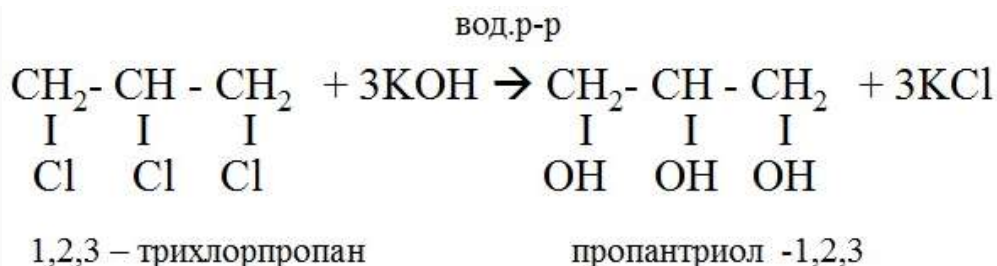
Получение многоатомных спиртов

Лабораторные способы

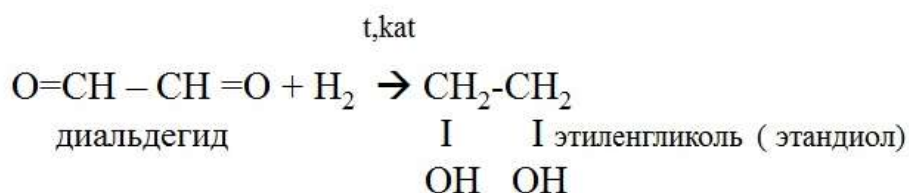
1. Гидролиз дигалогеналканов Атомы галогенов у соседних атомов углерода



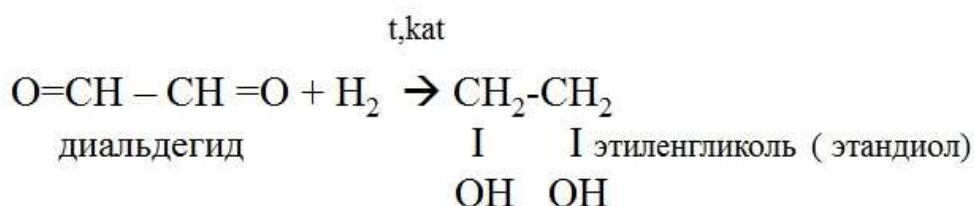
2. Взаимодействие галогеналканов с водным раствором щелочей.



3. Окисление алкенов холодным водным раствором раствором KMnO_4 (окисляются до многоатомных спиртов (полиолов) Раствор фиолетовый обесцвечивается и выпадает бурый осадок MnO_2

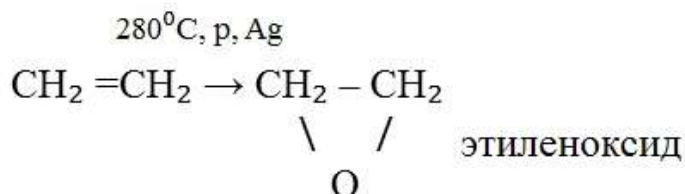


4. Восстановление поликарбонильных соединений до многоатомных спиртов

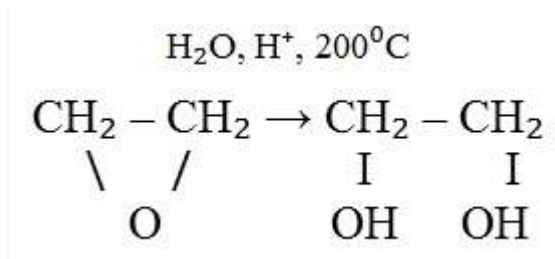


ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Получение этиленгликоля из этилена 1 стадия: Окисление этилена

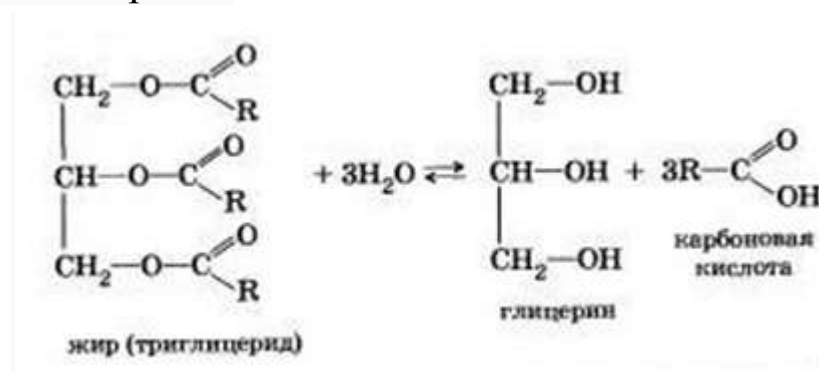


2 стадия: Окисление этиленоксида

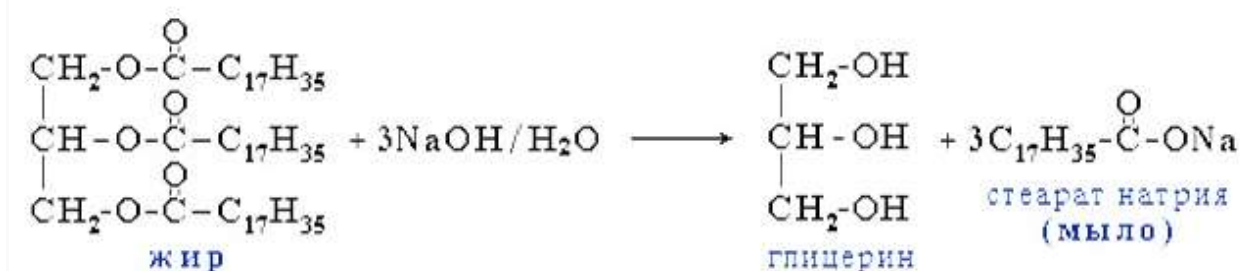


2. Глицерин получают гидролизом жиров

а) водный гидролиз

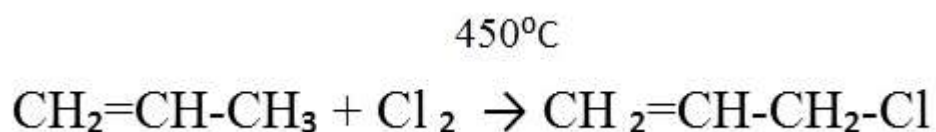


б) щелочной гидролиз



3. Глицерин получают из пропилена

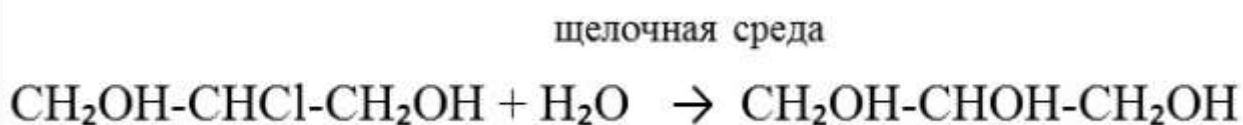
1 стадия: Хлорирование пропилена



2 стадия: Гидролиз галогеналкена в щелочной среде.



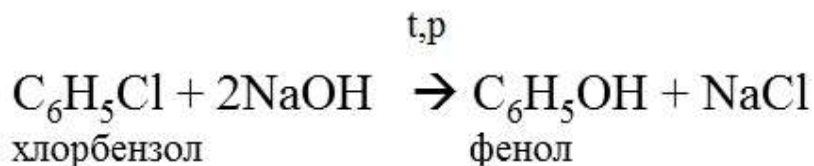
3. Омыление монохлоргидринов глицерина:



Получение фенолов

Лабораторные способы

1. Гидролиз галогенпроизводных



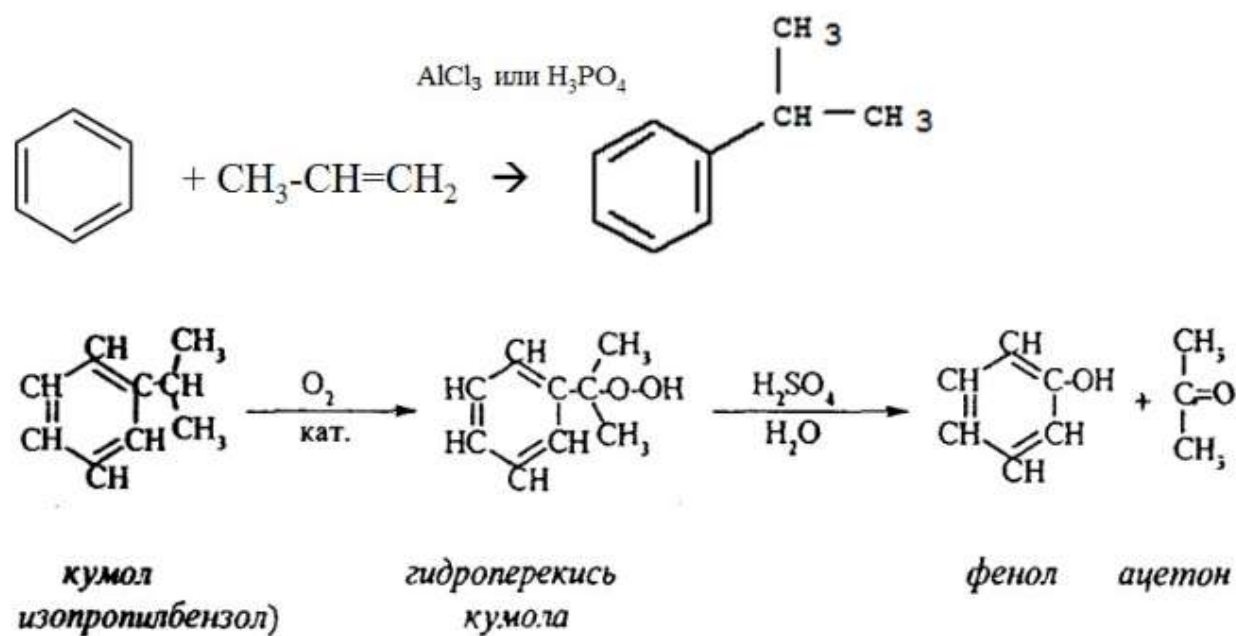
Промышленные способы

1. Выделения фенола из продуктов коксования угля

2. Кумольный метод (метод Сергеева) - получение фенола из бензола и пропена

1 стадия: Взаимодействие бензола с пропиленом (образование изопропилбензола - кумола);

2 стадия: Каталитическое окисление кумола кислородом



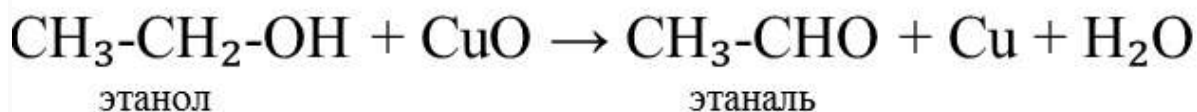
Получение альдегидов и кетонов

1. Окисление спиртов CuO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 в присутствии катализаторов)

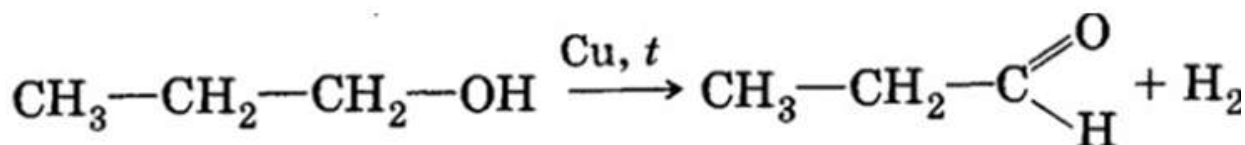
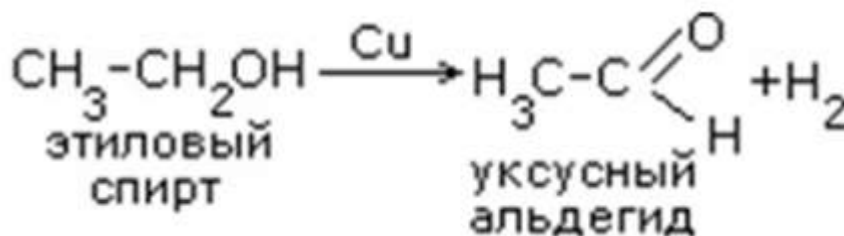
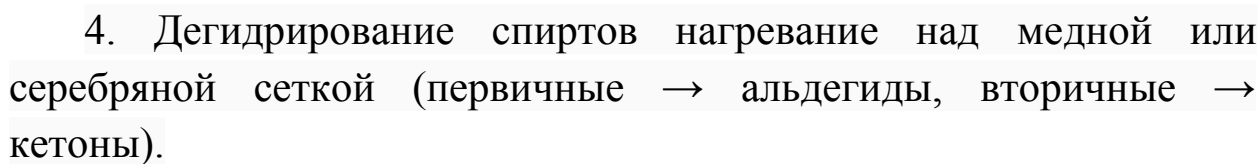
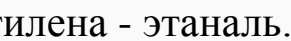
а) при окислении первичных спиртов \rightarrow альдегиды

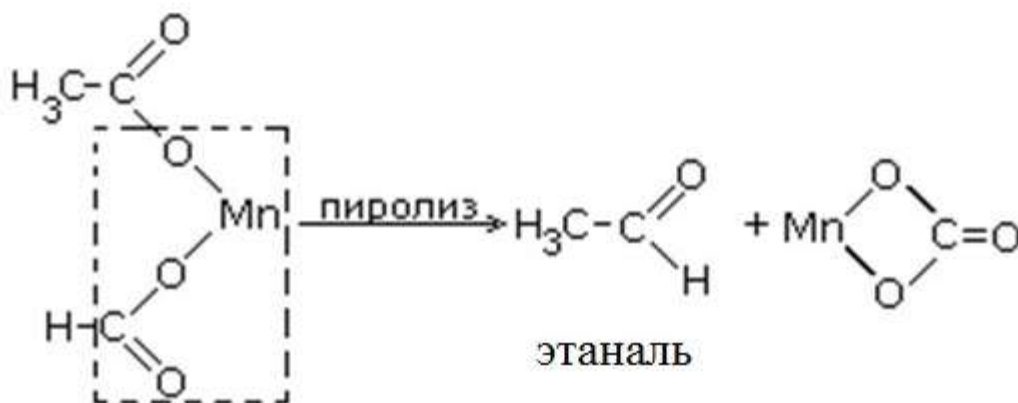
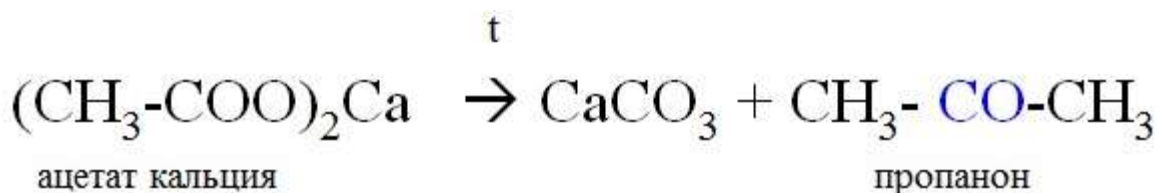
2. Каталитическое окисление

а) окисление метанола - образуется метаналь



б) при окислении вторичных спиртов - кетоны





8. Восстановление хлорангидридов кислот

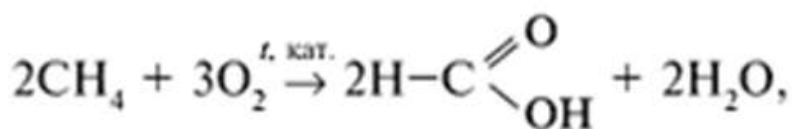


9. Получение ацетона кумольным методом.



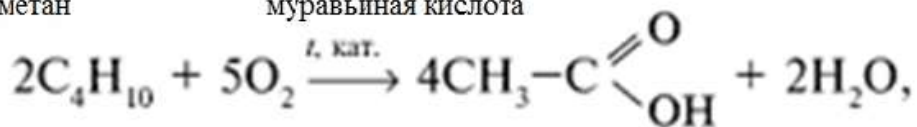
Получение карбоновых кислот в промышленности

1. Выделение их природных продуктов (жиров, восков, эфирных и растительных масел)
2. Каталитическое окисление алканов (соли марганца, соли карбоновых кислот и т.д.):



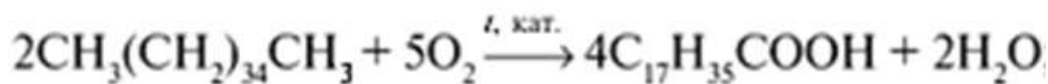
метан

муравьиная кислота



бутан

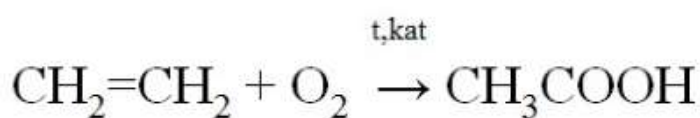
уксусная кислота



церезин

стеариновая кислота

3. Каталитическое окисление алкенов



этилен

уксусная кислота



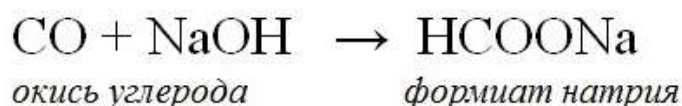
пропен

уксусная кислота

муравьиная кислота

4. Получение муравьиной кислоты из угарного газа

1 стадия:



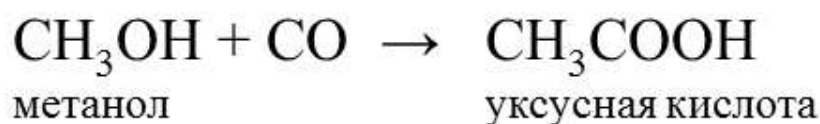
окись углерода

формиат натрия

2 стадия



5. Получение уксусной кислоты из метанола



метанол

уксусная кислота

В лаборатории

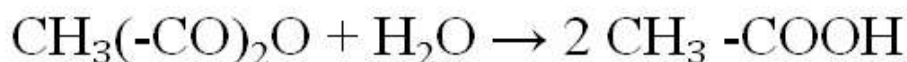
1. Взаимодействие солей карбоновых кислот с сильными минеральными кислотами



ацетат натрия

уксусная кислота

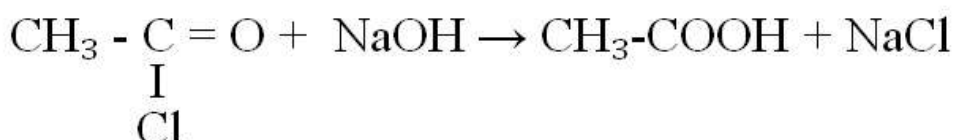
2. Гидролиз ангидридов карбоновых кислот



ангидрид уксусной кислоты

уксусная кислота

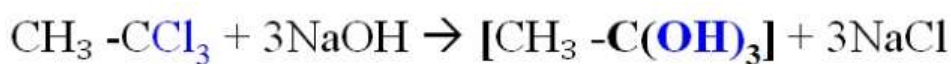
3. Щелочной гидролиз галогенангидридов карбоновых кислот



хлорангидрид
уксусной кислоты

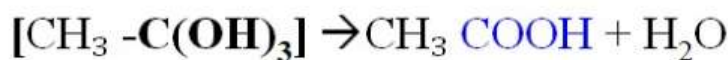
уксусная
кислота

4. Щелочной гидролиз трихлоридов алканов



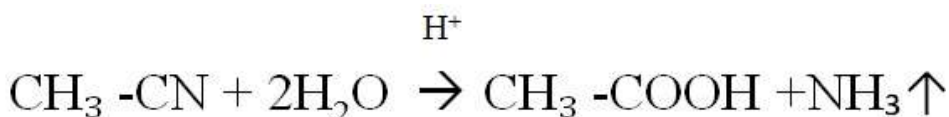
1,2,3-трихлорэтан

неустойчивое вещество



уксусная кислота

5. Гидролиз нитрилов



6. Из нитрилов можно наращивать углеродную цепь

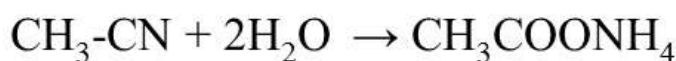


бромэтан

цианид натрия

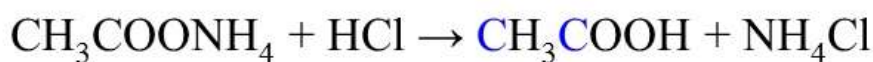
метилцианид

нитрил уксусной кислоты



метилцианид

ацетат аммония



ацетат аммония

уксусная кислота

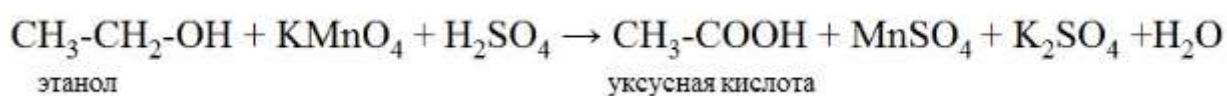
7. Взаимодействие реактива Гриньяра с CO₂

Реактивы Гриньяра - органические соединения, содержащие

магний, например, магнийметилиодид (CH_3MgI) и магнийбензолбромид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$).



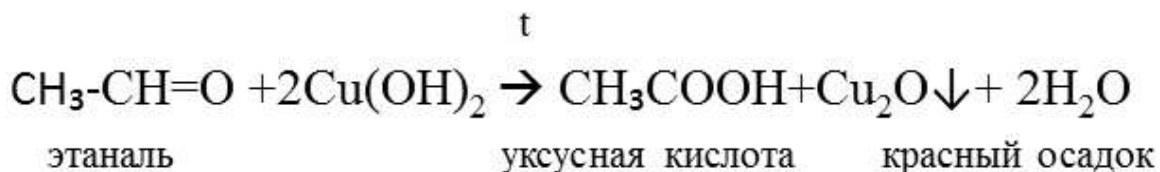
8. Окисление спиртов (в жестких условиях) раствором перманганата или дихромата калия в кислой среде при нагревании.



9. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)



10. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)



11. Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



12. Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:

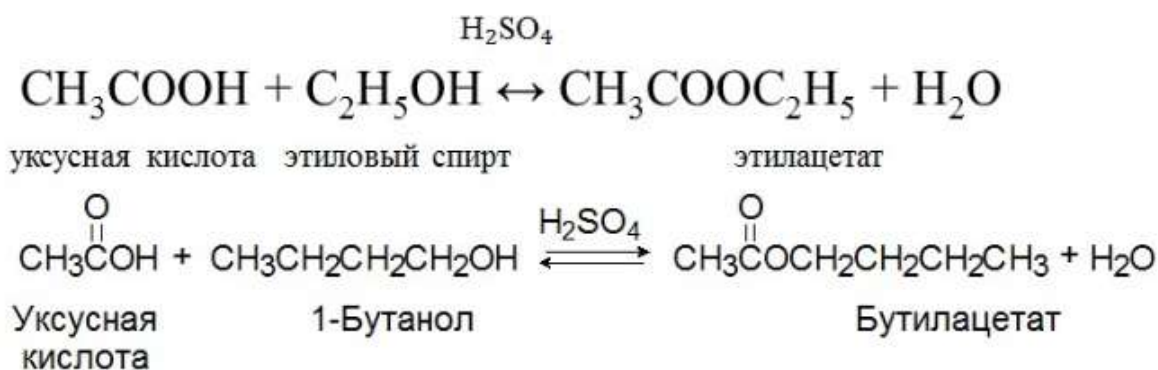


13. Окисление гомологов бензола- получение бензойной кислоты

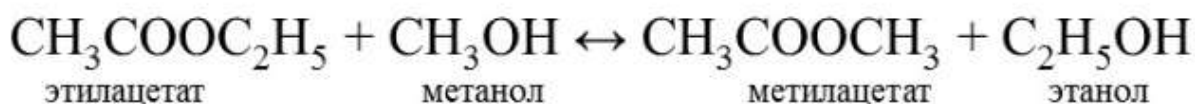


Получение сложных эфиров

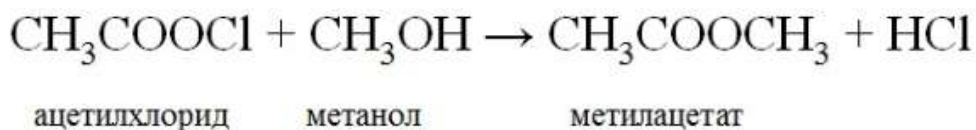
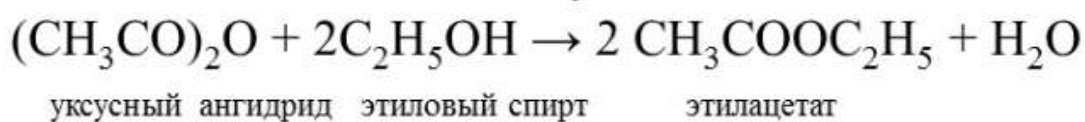
1. Этерификация (и лабораторный способ, и промышленный) - взаимодействие карбоновых или минеральных кислот со спиртами в условиях кислотного катализа, например получение этилацетата из уксусной кислоты и этилового спирта:



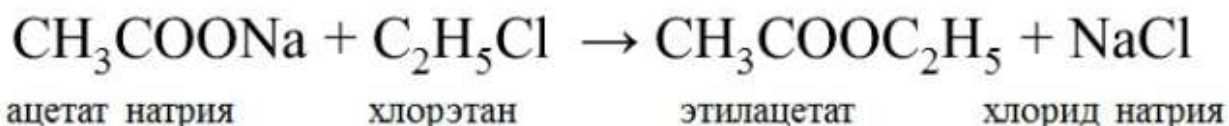
Частным случаем реакции этерификации является реакция переэтерификации (замещение кислоты или спирта) сложных эфиров спиртами, карбоновыми кислотами или другими сложными эфирами: Реакции этерификации и переэтерификации обратимы. Сдвиг равновесия в сторону образования целевых продуктов достигается удалением одного из продуктов из реакционной смеси (чаще всего - отгонкой более летучих спирта, эфира, кислоты или воды).



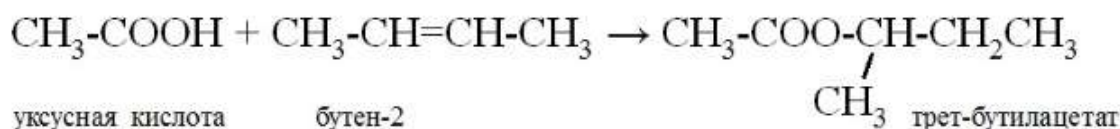
2. Взаимодействие ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот со спиртами



3. Взаимодействие солей карбоновых кислот с галогеналканами

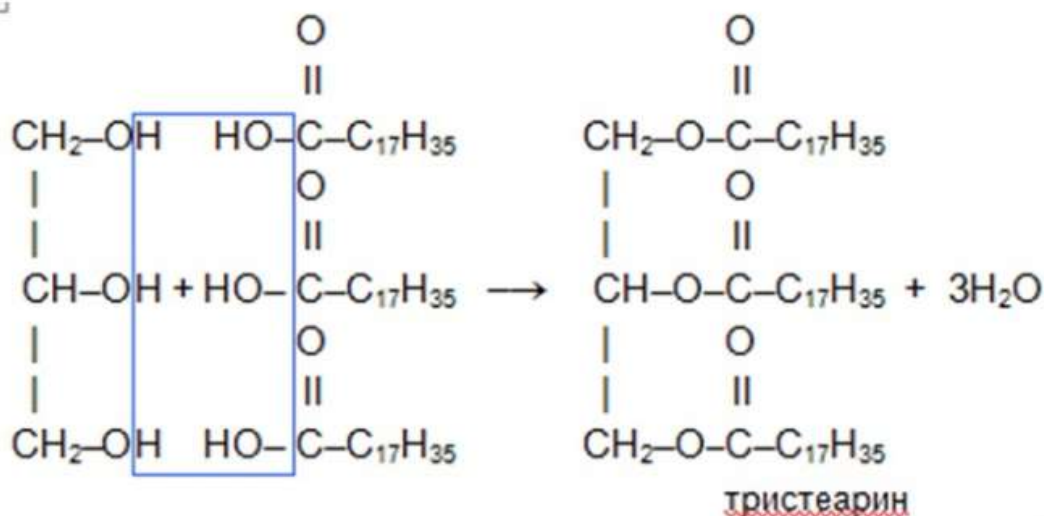


4. Взаимодействие карбоновых кислот с алкенами в условиях каталитического кислотного катализа



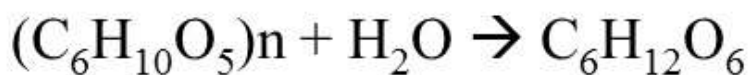
Получение жиров

Образуются жиры при взаимодействии глицерина и высших карбоновых кислот, например, глицерина и стеариновой кислоты.

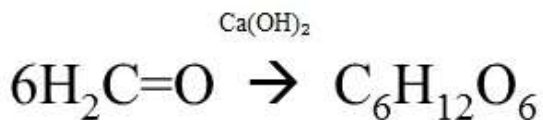


Получение углеводов

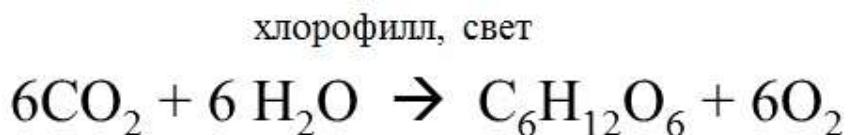
1. Гидролиз крахмала



2. Синтез глюкозы из формальдегида



3. Фотосинтез из CO₂ И H₂O (в растениях)

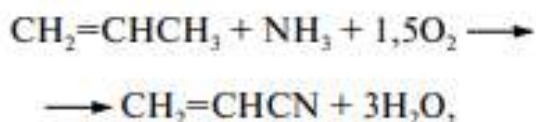


Сахароза, крахмал, целлюлоза и другие сахараиды образуются в природе, поэтому в лабораторных условиях их не получают.

Согласно анализу проведенному И. Ю. Литвинцевым в научной статье «Процессы окисления в промышленной органической химии» (http://window.edu.ru/resource/529/21529/files/0401_024.pdf), значение процессов окисления для промышленной органической химии трудно переоценить. Их ведущая роль обусловлена рядом факторов. Во-первых, получением очень широкого спектра промежуточных и целевых продуктов крупнотоннажного нефтехимического и тонкого органического синтеза, мономеров и исходных веществ для производства полимеров. Во-вторых, наличием богатой сырьевой базы. Почти все углеводороды и их производные, даже такие инертные, как метан, способны вступать в реакции окисления. В-третьих, доступностью и относительно низкой стоимостью основного окислительного агента – кислорода воздуха, что и позволяет зачастую получать минимальную себестоимость желаемого продукта (продуктов) именно окислительными способами. Впечатляет и масштабность промышленных окислительных методов. В третьем разделе данной работы приведены примеры наиболее крупнотоннажных продуктов, получаемых с применением окислительных методов, причем их количество постоянно возрастает. Развитие этой отрасли во многом определяет прогресс всего промышленного органического синтеза.

Принцип производств по получению и переработке кислородсодержащих органических соединений заключается в том, что проводят не полное окисление, вводя в молекулы кислород.

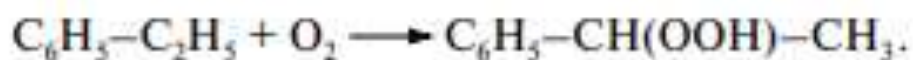
Следует отметить, что введение в исходную молекулу углеводорода атома кислорода еще не свидетельствует о протекании именно окислительного процесса, так как получение кислородсодержащих продуктов возможно, например, и в результате реакций гидратации, гидролиза, оксосинтеза, расщепления и т.д. С другой стороны, в ряде процессов (окислительное метилирование, дегидрирование, аммонолиз) целевой продукт может вообще не содержать кислорода, например, акролеин (1) или бутадиен:



Поэтому единственным необходимым и достаточным признаком окислительного процесса в промышленной органической химии принято считать наличие окислительного агента, под влиянием которого и происходят искомые превращения исходных веществ.

Окислительные агенты В тонком органическом синтезе перечень агентов окисления достаточно длинен. На практике, кроме кислорода, применяют соединения серы, неорганические кислоты, обычные и модифицированные (например, фторсодержащие) перкислоты, озон, растворы перманганата калия и бихромата натрия, органические и неорганические пероксиды, соли и другие соединения некоторых металлов и т.п. В нефтехимии, наоборот, выбор агентов окисления жестко ограничен. Первое место, причем с подавляющим преимуществом, занимает молекулярный кислород, который дешев и доступен в неограниченных количествах. Его применяют в виде воздуха, технического кислорода (содержание O_2 выше 99,2%), реже –

азото-кислородных смесей. Кислород оказывает более сильное окислительное действие, чем воздух, но его получение связано с дополнительными затратами (низкотемпературная ректификация воздуха). Зато недостаточную активность воздуха на практике компенсируют повышением температуры или увеличением давления. В каждом конкретном процессе выбор кислород/воздух определяется оптимизацией вариантов на основе экономических критериев. Кислород, как правило, необходим и для получения других промышленных окислителей. Азотная кислота (используют в виде 40-60% растворов, реже оксидов азота) по масштабам применения долгое время занимала второе место после кислорода воздуха. В качестве самых известных процессов с ее участием можно упомянуть получение адипиновой и терефталевой кислот. Но прогресс в развитии окислительного катализа, наряду с резким ужесточением требований в отношении охраны окружающей среды, привели к практически полной замене ее на менее опасный и более дешевый кислород. В последнее время резко увеличилось значение пероксидных соединений. В первую очередь это связано с крупнотоннажным применением органических гидропероксидов (ГП), главным образом в качестве эпоксидирующих агентов. Их получают прямым некаталитическим окислением соответствующих углеводородов, например, третичного бутана (ТБ), кумола или этилбензола (ЭБ):



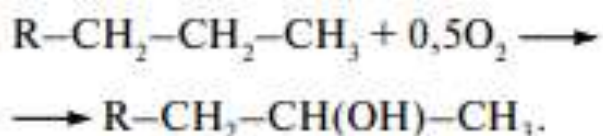
При этом с целью предотвращения последовательных реакций распада ГП, как правило, ограничивают степень конверсии окисляемого углеводорода. Гидропероксиды дороже кислорода, но применение ГПТБ или ГПЭБ экономически целесообразно при эпоксидировании олефинов (кроме этилена). Определяющим является высокая избирательность ГП и возможность получения наряду с оксидом олефина (главным образом с оксидом пропилена) второго ценного продукта (раздел III). Перкислоты – еще более эффективные окислители, чем ГП, однако сложность, опасность и

высокая стоимость их получения (в мире функционирует только одна промышленная установка получения перуксусной кислоты прямым окислением ацетальдегида в растворе этилацетата фирмы Daicel C.I. в Японии, мощностью 12 тыс. т/г.) пока делают их неконкурентоспособными по сравнению с гидропероксидами. Для ряда малотоннажных процессов наиболее приемлемым окислителем остается пероксид водорода. Основным методом его получения является окисление алкилантрагидрохинона (>80% мирового производства, составляющего ~1 млн т/г.) в смешанном органическом растворителе. Образовавшийся алкилантрахинон отправляют на гидрирование до хинона с целью создания замкнутого производственного цикла. Остальное количество H_2O_2 получают окислением изопропилового спирта и анодным разложением разбавленных растворов серной кислоты. Водные растворы пероксида (30–90%-ные) применяют для производства диоксибензолов, глицерина (6,5), эпоксидированных растительных масел. В настоящий момент все предпосылки перейти в разряд промышленных и более того, крупнотоннажных окислителей имеет озон. Самый активный из всех, позволяющий проводить процесс при комнатной температуре, уже апробированный на практике для получения азелаиновой кислоты, он не применялся в широких масштабах только из-за дороговизны и сложности получения. Появление на рынке “дешевого озона” от генераторов нового поколения и разработка научных и технологических основ озонирования для нефтехимии и даже нефтепереработки заставляют пересмотреть сложившиеся ранее представления об озоне как окислителе, пригодном только для ограниченного применения.

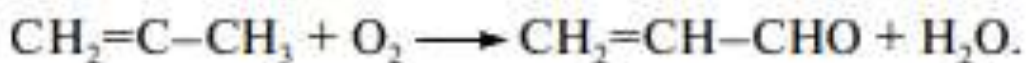
Сравнительный анализ процессов окисления Традиционно окислительные процессы группируют либо в соответствии с природой получаемого продукта, либо с условиями их осуществления (жидко- и газофазные, каталитические и некаталитические). Н.Н. Лебедев впервые предложил их классификацию, базирующуюся на механизме протекающих

реакций. Каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки. Для того чтобы не получить одностороннего представления об этих процессах и начать ориентироваться в их многообразии, желательно последовательно применять все классификации, что в первом приближении и предпринято в статье. Рассмотрим сначала возможные изменения углеводородного скелета окисляемой молекулы и, согласно основным маршрутам, разделим все реакции на три группы. 1. Процессы окисления, протекающие без разрыва углеводородной цепи, которые, в свою очередь, включают:

а) окисление по насыщенному атому в парафинах, нафтенах, олефинах, алкиларенах и их производных (спиртах, альдегидах). К этой группе относятся достаточно разные реакции, например мягкое окисление линейных парафинов до вторичных спиртов:

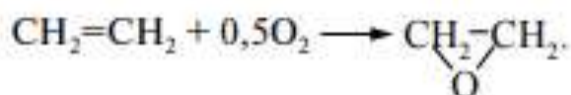


Окисление воздухом циклогексана до смеси циклогексанол – циклогексанон, толуола до бензойной кислоты или получение акролеина из пропилена:

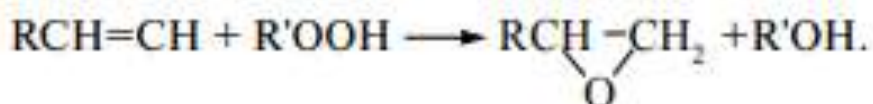


Как правило, окислительным агентом таких процессов является кислород. На практике их осуществляют в жидкой фазе, реже в газовой в условиях гомогенности среды. Однако есть и исключения, например реакции получения акролеина из пропилена или малеинового ангидрида из бутан-бутиленовой фракции, которые являются газофазными и гетерогенными;

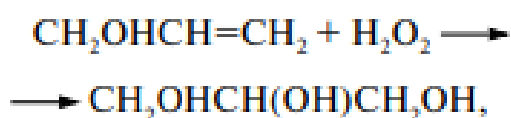
б) окисление по двойной связи с образованием оксидов олефинов (пероксидное эпоксицирование) или непосредственно диолов (гидроксилирование), а также карбонильных соединений и их производных. Промышленное прямое окисление реализовано только для этилена:



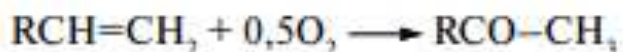
Для получения оксидов других олефинов был разработан процесс гидропероксидного эпоксидирования:



Жидкофазное каталитическое гидроксилирование аллилового спирта и фенола пероксидом водорода – промышленные процессы для получения соответственно глицерина и диоксибензолов:



Методом окисления олефинов до кетонов можно получать, например, ацетон или метилэтилкетон, но это направление до последнего времени (раздел III, кетоны) не получало развития из-за наличия более экономичных вариантов.



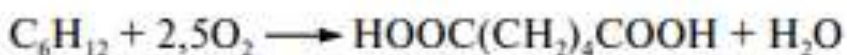
Зато синтез ацетальдегида из этилена таким путем на 30-35% выгоднее дегидрирования этанола, а тем более гидратации ацетилену.

2. Деструктивное окисление, приводящее к расщеплению углерод-углеродных связей.

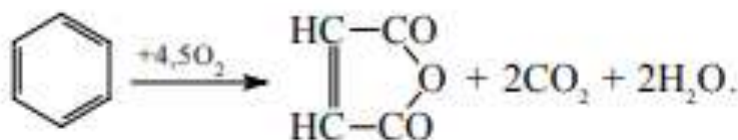
К реакциям такого типа способны почти все соединения, перечисленные в первой группе, в условиях изменения и/или ужесточения режима окисления. Деструкция может протекать по ординарной, двойной или ароматической связи с получением, например, уксусной кислоты из бутана (C4-фракции)



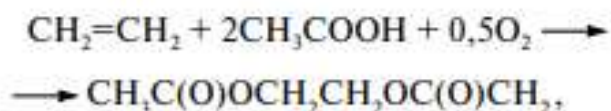
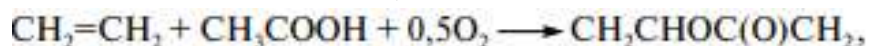
путем каталитического окисления циклогексана в среде уксусной кислоты



или окисления бензола до малеинового ангидрида:



3. Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов (окислительная конденсация или окислительное сочетание)



Пример реакции этой группы, приводящей к образованию продуктов, не содержащих кислород, был рассмотрен во введении. Применение классификации, основанной на механизме окисления, приводит к некоторому изменению в составе рассмотренных выше групп. Большинство реакций первой группы протекают по радикально-цепному механизму, в исследование которого большой вклад внесли отечественные ученые.

Начальными молекулярными продуктами окисления углеводородов являются гидропероксиды, устойчивость которых и определяет маршруты дальнейшего окисления. Наиболее стабильны третичные и некоторые вторичные ROOH. Гидропероксиды изопропил- и этилбензола получают в промышленности в крупных масштабах, третичного бутила, изопропилтолуола и диизопропилбензола – в гораздо меньших. Нестабильные ROOH образуются из n-парафинов и нафтен. В развившемся процессе окисления они распадаются, главным образом цепным путем, образуя спирты и карбонильные соединения. Примером промышленного процесса такого типа является мягкое некаталитическое окисление n-парафинов или каталитическое окисление циклогексана до смеси циклогексанона и циклогексанола.

Карбоновые кислоты без деструкции углеродной цепи

Выделяют два граничных типа гетерогенно-каталитических механизмов, в которых определяющую роль играют особенности адсорбции реагентов на поверхности контакта. По одному из них углеводород сорбируется на уже окисленной поверхности катализатора, взаимодействуя с ион-радикалом кислорода с образованием продуктов окисления. Типичным примером является окисление бензола до малеинового ангидрида, идущее через промежуточное образование хинона:



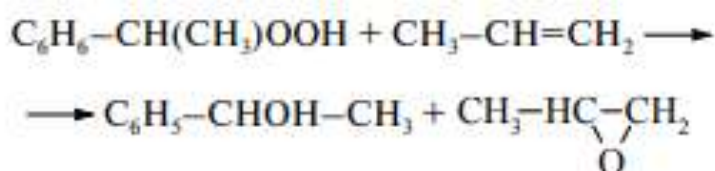
Другой распространенный механизм, характерный для окисления олефинов и метилбензолов, называют окислительно-восстановительным. Он состоит в том, что сорбированный на ионе металла углеводород окисляется кислородом решетки катализатора. Металл при этом восстанавливается в низшее валентное состояние, а затем вновь взаимодействует с кислородом, переходя в первоначальную форму. Между этими граничными случаями находятся промежуточные механизмы.

Ниже окислительные процессы рассмотрены с точки зрения производства важнейших нефтехимических продуктов.

Оксиды олефинов По масштабам производства вне конкуренции находятся оксиды этилена и пропилена, которые теперь производят только окислительными методами. Кроме них выпускают эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан) и глицидол (1,2-эпоксипропанол). Существующие мощности по производству оксида этилена приближаются к 10 млн т. Больше половины его идет на получение этиленгликоля, 15-20% – на производство ПАВ. Производство оксида пропилена пока отстает по объему, но по темпам роста значительно опережает C_2H_4O . Больше 60% его потребляет полимерная промышленность, 20-25% превращают в пропиленгликоль, около 10-15% идет на производство ПАВ. Ранее оба оксида получали хлоргидринным способом с использованием дорогого хлора, вызывающего коррозию аппаратуры и приводящего к образованию трудно рекуперлируемых отходов. Метод многостадийен, на 1 т оксида требовалось свыше 2 т хлора, а количество сточных вод превышало 50 м^3 . В настоящее время так производят только эпихлоргидрин из хлористого аллила. Для получения оксида этилена был разработан газофазный процесс прямого окисления этилена на гетерогенном катализаторе, содержащем серебро на мелкопористом носителе. Современные установки в большинстве ориентируются на кислород, но потери этилена пока не удается снизить менее 25-30%. Основные направления развития нацелены на дальнейшее совершенствование избирательности катализатора. Не удавалось до настоящего

времени разработать и промышленный процесс прямого окисления пропилена до оксида. Его получают по варианту гидропероксидной технологии, известной как Halcon-процесс, с использованием в качестве эпоксидирующего агента гидропероксида этилбензола.

На стадии синтеза оксида пропилена и метилфенилкарбинола (МФК)



гомогенный катализ соединениями молибдена позволяет в мягких условиях достигать выхода выше 95%. А дополнительное получение стирола дегидратацией МФК

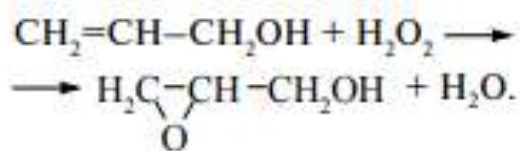


в качестве второго целевого продукта (>10 млн т) делает эту многостадийную технологию экономически выгодной. Из многочисленных разработок, направленных на поиски возможности применения других окислительных агентов (различные перкислоты и пероксид водорода), пока реализована только одна – эпоксидование пропилена 30%-ным раствором перуксусной кислоты. Перспективным считается процесс Shem-Systems – ацетоксилирование пропилена с последующим каталитическим разложением гидроацетата пропиленгликоля.

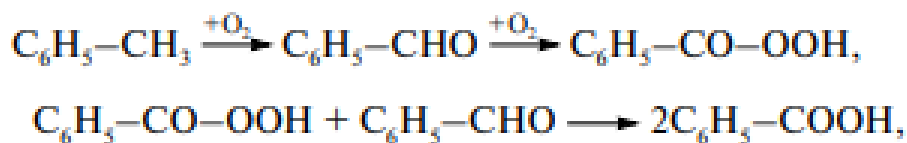
Альдегиды Мощности производств формальдегида, практически полностью идущего на производство полимерных материалов, превышают 10 млн т. Путем прямого окисления низших парафинов получают очень незначительную часть CH_2O , хотя исследовательские работы в этом направлении продолжаются. Подавляющее количество формальдегида производят методами окисления или окислительного дегидрирования метанола. 80% ацетальдегида (>2 млн т) идет на получение уксусной кислоты и этилацетата. В соревновании различных промышленных вариантов его получения победил процесс жидкофазного окисления этилена, и около 80% всего ацетальдегида производят именно таким путем.

Разработанный у нас в стране кислородный метод позволяет в два раза увеличить удельную производительность ацетальдегида и отказаться от рецикла кислород-этиленовой смеси. Жидкофазное окисление CH_3CHO до уксусной кислоты (суммарные мощности достигли 4 млн т) пока еще остается основным источником ее получения, хотя по темпам роста на первую позицию вышло прямое карбонилирование метанола, доля которого уже превысила 30%. Уксусная кислота необходима для производства винилацетата, ацетата целлюлозы и синтеза эфиров. Окисление альдегида проводят в присутствии смешанного гомогенного катализатора (ацетаты марганца, кобальта или меди), получая в случае применения кислорода выход кислоты $>90\%$. Основным недостатком – коррозия оборудования. Вариант этой же технологии используют для прямого получения ангидрида уксусной кислоты (суммарные мощности превышают 1 млн т в год), необходимого для производства ацетатцеллюлозы.

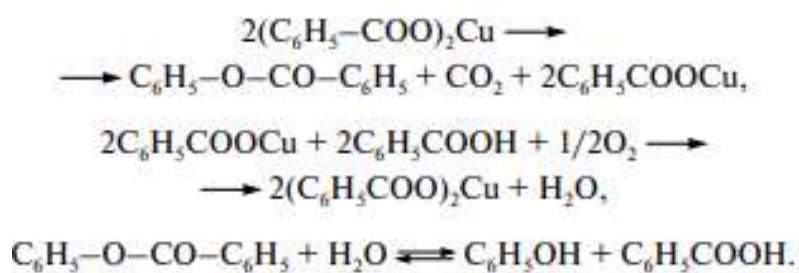
Спирты Крупнотоннажные спирты (метанол, этанол, изопропанол, бутанол-1) получают неокислительными методами, что характерно, впрочем, и для других представителей этой группы. Только для производства трет-бутилового и трет-амилового спиртов окисление является актуальным способом, который для первого уже реализован в промышленности. По технологии процесса Oxirane гидропероксид трет-бутила используют на стадии эпексидирования пропилена, что и приводит к получению в качестве сопродукта трет-бутилового спирта, направляемого на синтез высокооктановых топливных добавок. Для производства аллилового спирта тоже был предложен окислительный двухстадийный способ с использованием для гидролиза аллилацетата водных стоков установки ацетоксилирования пропилена. Глицидол получают эпексидированием аллилового спирта водным раствором пероксида водорода в присутствии гомогенного (фирма Degussa) или гетерогенного вольфрамсодержащего катализатора



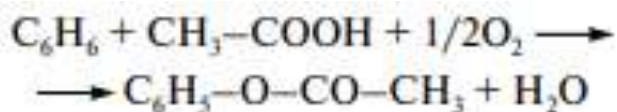
Оксибензолы В этой группе по масштабам производства доминирует фенол (>3 млн т), применяемый при производстве пластмасс, красителей, лекарств, пластификаторов, ПАВ и т.д. Его основное количество получают окислительными методами (около 90% из кумола, >7% из толуола). Сначала окисляют кумол до гидропероксида (ГПК), кислотное разложение которого и приводит к образованию фенола и ацетона. Процесс разработан в СССР еще в 40-х годах прошлого века, и его (совершенствуя технологию всех стадий) продолжают успешно применять. Отечественной разработкой является и вариант совместного производства фенола, ацетона и пропиленоксида. Из толуола фенол получают в две стадии – сначала в жидкой фазе по радикально-цепному механизму его окисляют до бензойной кислоты



которую в ходе окислительно-каталитических превращений и трансформируют в целевой продукт



Разработки новых вариантов его синтеза тоже основываются на окислительных методах. Так, фирмой Mitsubishi предложен метод ацетоксилирования бензола при катализе соединениями Pd:



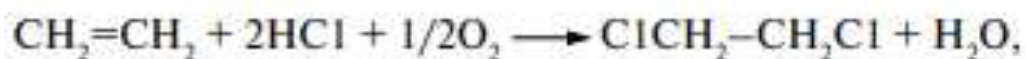
с последующим гидролизом фенилацетата при температуре 600°C



Процесс фирмы Rhone-Poulenc— пример современного варианта синтеза диоксибензолов.

Кетоны В этой группе к продуктам тяжелого синтеза, получаемых с применением окислительных методов, относится только ацетон (~3 млн т), треть которого используют как растворитель, треть — для производства метилметакрилата, от 10 до 20% — на синтез изобутилметилкетона (изобутилметилкарбинола). Около 70% CH_3OH получают по уже рассмотренному кумольному варианту, почти все остальное — дегидрированием изопропанола. Усовершенствование практически всех стадий способа прямого окисления бутенов до метилэтилкетона и повышение его выхода до 92%, возможно, приблизят время появления второго промышленного окислительного метода синтеза кетонов.

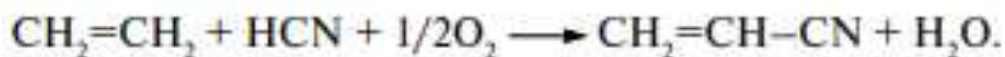
Винильные мономеры Традиционно к этой группе продуктов, целенаправленно предназначенной для производства полимеров, относят винилацетат, хлористый винил, акрилаты, метилакрилат и акрилонитрил. Винилацетат (>2 млн т), который сначала получали исключительно присоединением уксусной кислоты к ацетилену в газовой фазе, теперь на 90% получают окислительным ацетилизацией этилена. Пока не могут конкурировать с этим способом разрабатываемые в фирме Halcon варианты карбонилирования метилацетата или пиролиза диацетата этиленгликоля. Больше 70% идет на производство поливинилацетата и поливинилового спирта. Хлористый винил уже миновал максимум роста своего производства (в 70-х годах XX в. мировые мощности превышали 21 млн т). По ряду причин этот показатель уменьшился более чем в два раза, но $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ продолжает оставаться одним из наиболее крупнотоннажных мономеров. Основное количество винилхлорида получают методом оксихлорирования, в котором окислительной является стадия дополнительного синтеза дихлорэтана



разработанная с целью рекуперации хлористого водорода. Продолжаются попытки создания промышленного способа оксихлорирования этана.

Акриловую кислоту (более 0,5 млн т), предназначенную прежде всего для синтеза акрилатов, получают окислением пропилена в газовой фазе. Наиболее экономичным оказался двухстадийный вариант – с промежуточным получением акролеина и использованием на каждой стадии своего сложного многокомпонентного гетерогенного катализатора. Выход кислоты превышает 80 мол. %. Общее количество акриловых эфиров и метилметакрилата превышает 1 млн т.

Акрилонитрил, классический крупнотоннажный (>3 млн т) продукт окисления, не содержащий кислорода, получают окислительным аммонолизом пропилена. На 90% установок применяют технологию фирмы Sohio, которой удалось модифицировать гетерогенный катализатор, первоначально предназначенный для окисления пропилена до акролеина. Неокислительные варианты синтеза акрилонитрила оставлены окончательно, а поиск новых ведут в основном в направлении окислительного аммонолиза пропана (фирма Monsanto) или этилена (фирмы Asahi и Du Pont):



Кислоты Выше уже были рассмотрены окислительные методы синтеза некоторых крупнотоннажных монокарбоновых (уксусной, акриловой, бензойной) кислот. Определяющее значение они имеют и в процессах получения дикарбоновых кислот – исходных веществ для получения полиамидов и полиэфиров. Так, одним из компонентов для синтеза нейлона-6,6 является адипиновая кислота (мощности больше 1,5 млн т), которую производят окислением циклогексана по двухстадийному процессу. Сначала каталитически окисляют циклогексан до смеси циклогексанол–циклогексанон



достигая селективности порядка 80% за счет малых степеней конверсии нафтена (4-6%, процесс Stamicarbon). На второй стадии в качестве окислителя этой смеси используют пятикратный мольный избыток 60%-ной азотной кислоты. Несмотря на высокий выход (до 90%), не прекращаются попытки замены ее на кислород. Было предложено два варианта: двухстадийный – с использованием и на второй стадии прямого окисления при катализе ацетатами меди и марганца – и одностадийный – фирмы Asahi с окислением в среде уксусной кислоты при катализе Co. Однако невысокий выход кислоты по первому варианту и потребность в значительных капитальных вложениях по второму заставляют продолжать поиски. Интерес представляют окисление пропилена до акролеина, этерификация его метанолом и высокоселективная димеризация акрилата с последующим гидрированием и гидролизом димера до адипиновой кислоты. В производстве терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты (>5 млн т) аналогичная задача уже решена. Первый промышленный процесс (Du Pont), основанный на окислении параксилола азотной кислотой с выходом 90%, был прекращен еще в начале 70-х годов XX в. в пользу двухстадийного Witten, в котором стадии окисления чередуются с этерификацией метанолом сначала паратолуиловой кислоты, а затем и монометилтерефталата и одностадийного процесса Amoco – типичного примера применения катализа системой Co–Br–Mn.

Ангидриды Много общего имеют процессы получения малеинового (~1 млн т, незаменимое сырье для синтеза ненасыщенных полиэфиров) и фталевого (~2 млн т, больше половины на пластификаторы) ангидридов. В первом случае процесс перехода на более дешевое сырье – с бензола (10) на бутены и бутан в самом разгаре, во втором – с нафталина на орто-ксилол уже завершается.

Таким образом, основные направления развития промышленного окисления характерны и для других процессов нефтехимии. Не всегда появление новых гибких технологий завершается их внедрением (как это случилось с процессом

совместного получения оксида пропилена и стирола). Так, например, пока не получила развития интересная технология синтеза глицерина (фирма Shell), где все промежуточные продукты (акролеин, изопропиловый спирт, ацетон, аллиловый спирт, пероксид водорода) являются одновременно товарными: Но отдельные неудачи только подтверждают общую тенденцию. Будущее процессов промышленного окисления заключается в создании гибких по сырью и продуктам каталитических и экологически безопасных процессов.

Влияние химической промышленности на окружающую среду Продукция компаний химической промышленности предназначена для народнохозяйственного комплекса. Они производят:

- продукцию основной химии;
- вещества органического синтеза;
- синтетические изделия.

Вещества, которые синтезируются, носят искусственный характер. Экологические проблемы химической промышленности состоят в том, что отходы компаний отрасли неблагоприятно воздействуют на биосферу. Их характерное свойство состоит в том, что они не участвуют в пищевой цепочке экологической системы. Они не перерабатываются в естественных условиях, не служат пищей для живых организмов.

Перспективы химической промышленности

Для развития подотраслей необходимо:

1. Внедрение энерго- и материалосберегающих технологий. Использование передовых разработок зарубежных, отечественных исследователей.
2. Снижение материалоемкости.
3. Повышение доли продукции комплексной переработки с извлечением ценных ингредиентов исходного сырья.
4. Эффективное использование газа. Переработка минерально-сырьевых ресурсов, углеводородов с применением научных разработок.

5. Применение нанотехнологий для получения сверхпрочных, химически термостойких материалов с новыми характеристиками.

6. Внедрение на предприятиях безотходных процессов, минимизация производственных операций и глубокий передел сырьевых ресурсов.

7. Использование передового оборудования при технической реконструкции и перевооружении. Строительство новых передовых компаний.

Пути решения проблем за высокотехнологичными научными разработками. Они позволят на базе ресурсосберегающих, экологически чистых технологий производить материалы с применением углеводородного сырья.

Проблемы химической промышленности России

В России промышленные предприятия химической отрасли, работают с нарушениями санитарных правил и нормативов. Отрицательное действие на экологическую среду оказывают сбросы токсичных веществ в атмосферу и водоемы. Воздух загрязняется продуктами соединений углерода, угольной золой, аммиаком, стиролом, оксидами азота, соединениями свинца, серы. Наибольшее влияние оказывают агрохимическая отрасль и производство синтетических волокон.

Вопросы для самоконтроля

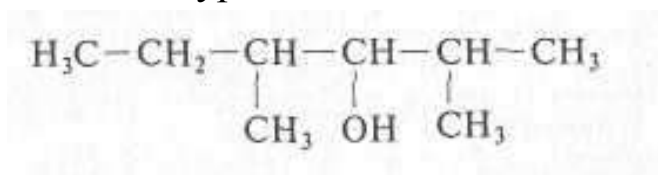
1. Как классифицируют спирты?
2. Каковы физические свойства спиртов?
3. Каковы химические свойства спиртов?
4. Каковы физические свойства фенолов?
5. Каковы химические свойства фенолов?
6. Особенности синтеза спиртов и фенолов.
7. Применение спиртов и фенолов.
8. Значение спиртов и фенолов в современном синтезе.
9. Каковы физические свойства альдегидов?

10. Каковы химические свойства альдегидов?
11. Особенности синтеза альдегидов и кетонов.
12. Применение альдегидов и кетонов.
13. Значение альдегидов и кетонов в химической технологии.
14. Каковы физические свойства кетонов?
15. Каковы химические свойства кетонов?
16. Каковы физические свойства карбоновых кислот?
17. Каковы химические свойства карбоновых кислот?
18. Особенности строения карбоновых кислот.
19. Применение карбоновых кислот в промышленности.
20. Каковы физические свойства сложных эфиров?
21. Каковы химические свойства сложных эфиров?
22. Каковы физические свойства жиров?
23. Каковы химические свойства жиров?
24. Применение сложных эфиров и жиров.
25. Как классифицируют углеводы?
26. Классификация углеводов.
27. Каковы физические свойства углеводов?
28. Каковы химические свойства углеводов?
29. Применение углеводов в промышленности.
30. Опасности синтеза кислородсодержащих органических соединений.

Тесты

ВАРИАНТ 1

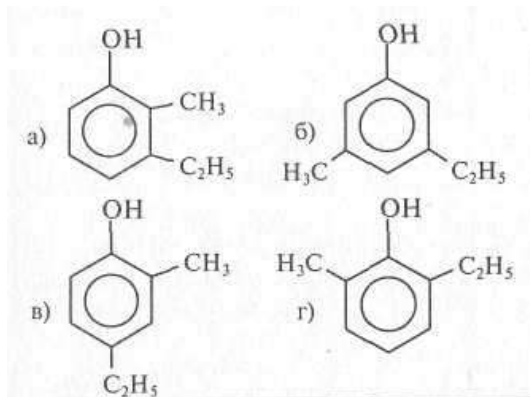
1. Карбонильной называется группа:
А. $>C=O$ В. $-COOH$ С. $-OH$ Д. $-COOR$
2. Как называется одноатомный спирт по систематической номенклатуре



- А. 2-метил- 1 -изопропил-бутанол-1 В. 3,5-диметилпентанол-4
 С. 3,5-диметилгексанол-4 Д. 2,4-диметилгексанол-3
3. При восстановлении одноосновных кислот образуются соответствующие
 А. эфиры В. кетоны С. альдегиды Д. спирты
4. Водные растворы этанола и глицерина можно различить с помощью
 А. металлического натрия В. аммиачного раствора оксида серебра
 С. свежеприготовленного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Д. бромной воды
5. Лакмус в муравьиной кислоте приобретает цвет
 А. Желтый В. Синий С. Красный Д. Бесцветный

ВАРИАНТ 2

1. Карбоксильной называется группа:
 А. $>\text{C}=\text{O}$ В. $-\text{COOH}$ С. $-\text{OH}$ Д. $-\text{COOR}$
2. Какая из структурных формул изображает 2 -метил -4-этил фенол:



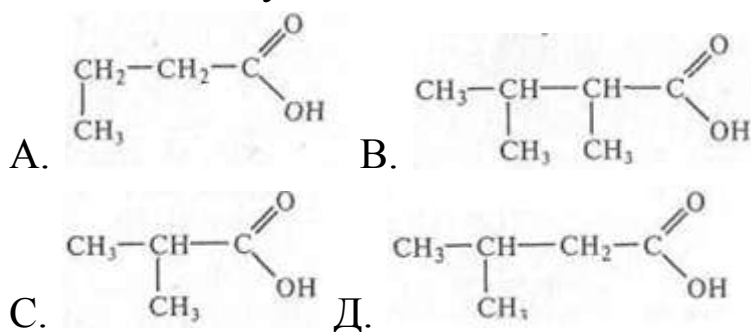
- А. а В. в С. б Д. г
3. Альдегиды окисляются до
 А. спирта В. кислоты С. углеводов Д. аминов
4. Продукты взаимодействия глицерина и высших карбоновых кислот называются
 А. мылами. В. триглицеридами.
 С. глицеридами простыми Д. эфирами.
5. Раствор какого вещества дает с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ раствор синего цвета
 А. Глюкозы. В. Сахарозы. С. Крахмала. Д. Целлюлозы.

ВАРИАНТ 3

1. Гидроксильной называется группа:
А. $>C=O$ В. $-COOH$ С. $-OH$ Д. $-COOR$
2. Пропионовый альдегид содержит
А. 4 углерода В. 1 углерод С. 3 углерода Д. 2 углерода
3. Одноатомные спирты окисляются окисляются до
А. альдегида В. кислоты С. углеводов Д. аминов
4. Сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот называют
А. Жирами.
В. Полимерами.
С. Мылами.
Д. Моющими средствам.
5. При полном сгорании спиртов образуется
А. Кетоны. В. Цианиды. С. Углекислый газ и вода. Д. Сажа.

ВАРИАНТ 4

1. Альдегиды содержат группу
А. Карбоксильную В. Гидроксильную
С. Карбонильную Д. Аминогруппу
2. Какая из структурных формул обозначает вещество с названием 2,3- диметилбутановая кислота?

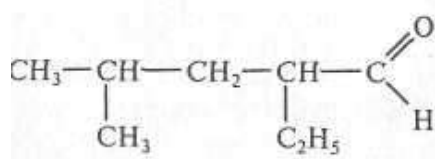


3. Кислотные свойства уксусной кислоты проявляются в реакции с
А. медью В. карбонатом натрия С. кислородом Д. бромом
4. Как установить наличие пропанола и фенола, находящихся в разных сосудах?
А. Действием гидроксида железа (III) В. Действием щелочи калия
С. Действием бромной воды Д. Действием металлического натрия

5. Гидролиз сахарозы приводит к образованию
А. Глюкозы и фруктозы. В. Лактозы и фруктозы.
С. Целлюлозы. Д. Крахмала.

ВАРИАНТ 5

1. Спирты содержат группу
А. Карбоксильную В. Гидроксильную
С. Карбонильную Д. Аминогруппу
2. Назовите по международной номенклатуре соединение, которое соответствует структурной формуле:



- А. 2-метилгексаналь-2 В. 4-метил-2-этилпентаналь
С. 2-этил-2-изобутилпентаналь Д. 2-метил-4-этилпентаналь
3. Пропановая кислота вступает в реакцию с
А. медью В. хлороводородом С. хлором Д. сульфатом натрия
4. Омылением сложного эфира называется реакция
А. Гидрирования. В. Дегидрогенизации.
С. Дегидрирования Д. Гидролиза.
5. Как называется вещество, формула которого $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
А. Дисахарид. В. Моносахарид. С. Сахароза. Д. Полисахарид.

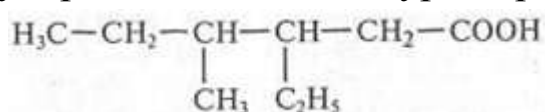
ВАРИАНТ 6

1. Карбоновые кислоты содержат группу
А. Карбоксильную В. Гидроксильную
С. Карбонильную Д. Аминогруппу
2. Валериановый альдегид содержит углеводов:
А. 5 В. 4 С. 6 Д. 2
3. При взаимодействии спирта с натрием образуется
А. альдегид В. кислота С. алкогалат Д. фенолят
4. Каким из перечисленных способов можно воспользоваться для получения этанала?
А. Окисление этанола В. Дегидратация этилена

- С. Гидролиз дихлорэтилена Д. Гидратация этилена
 5. Молекула глюкозы имеет свойства
 А. Альдегидов. В. Многоатомных спиртов и альдегидов.
 С. Спиртов. Д. Спиртов и альдегидов.

ВАРИАНТ 7

1. Кетоны содержат группу
 А. Карбоксильную В. Гидроксильную
 С. Карбонильную Д. Аминогруппу
 2. Назовите по международной номенклатуре карбоновую кислоту



следующего состава:

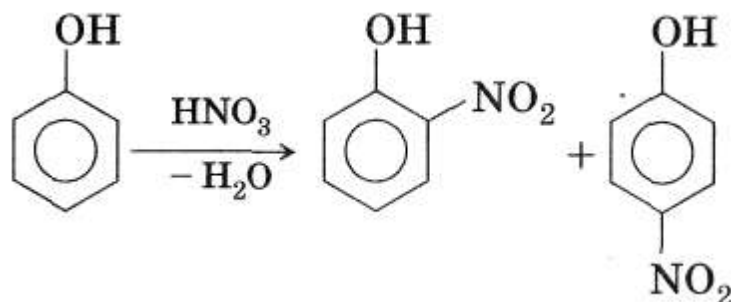
- А. 3 -изобутил пентановая В. 3-этил-4-метилгексановая
 С. 4-метил-3-этилгексановая Д. 3-метил-4-этилгексановая
 3. В результате реакции уксусной кислоты с пропанолом-1 образуется
 А. простой эфир В. аминокислота С. белок Д. сложный эфир
 4. Качественная реакция на фенол
 А. взаимодействие с хлоридом железа (III) с образованием интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения.
 В. с гидроксидом меди С. индикаторами
 Д. реакция серебряного зеркала
 5. Какая реакция не свойственна крахмалу?
 А. Восстановительная. В. С раствором Щвейцера.
 С. С раствором иода. Д. Гидролиз.

ВАРИАНТ 8

1. Фенолы содержат группу
 А. Карбоксильную В. Гидроксильную
 С. Карбонильную Д. Аминогруппу

2. Это $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2 \end{array}$ общая формула:

А. альдегида В. спирта С. кетона Д. аминокислоты



3. Это реакция

А. нитрования бензола В. полимеризации

С. поликонденсации Д. нитрования фенола

4. Из предложенных карбоновых кислот наилучшей растворимостью в воде обладает

А. пропионовая кислота В. валериановая кислота

С. масляная кислота Д. стеариновая кислота

5. Сложные эфиры получают реакцией

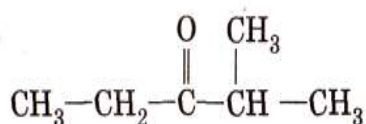
А. обмена. В. соединения. С. этерификации. Д. дегидратации.

ВАРИАНТ 9

1. Фенолы содержат группу

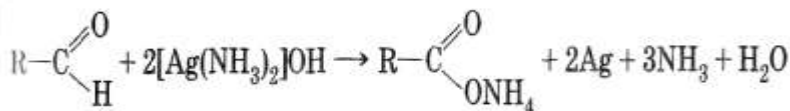
А. $>C=O$ В. $-COOH$ С. $-OH$ Д. $-COOR$

2. Назовите по международной номенклатуре соединение, которое соответствует структурной формуле:



А. 2-метилпентанон-3 В. 4-метил-2-этилпентаналь

С. 2-этил-2-изобутилпентаналь Д. 3-метил- пентанон-2



3. Эта реакция называется

А. ксантопротеиновая В. нейтрализации

С. галогенирования Д. реакция «серебряного зеркала»

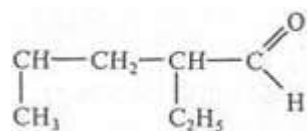
4. При взаимодействии уксусной кислоты со щелочами образуются

А. Ацетаты В. Амины С. Альдегида Д. Эфиры

5. Спирты в отличие от углеводов – жидкости из-за
- А. амфотерности спиртов
 - В. образования межмолекулярных водородных связей
 - С. слабой кислотности спиртов
 - Д. полярности связи С-Н в молекулах

ВАРИАНТ 10

1. Спирты содержат группу
- А. $>C=O$ В. $-COOH$ С. $-OH$ Д. $-COOR$
2. Назовите по международной номенклатуре соединение, которое соответствует структурной формуле:



- А. 2-этилпентаналь В. 2-метил-4-этилпентаналь
 - С. 2-этил-2-изобутилпентаналь Д. 4-метил-2-этилпентаналь
3. При гидрировании альдегидов образуются
- А. кислоты В. первичные спирты С. кетоны Д. вторичные спирты
4. Каким из перечисленных способов можно воспользоваться для получения этанала?
- А. Окисление этанола В. Дегидратация этилена
 - С. Гидролиз дихлорэтилена Д. Гидратация этилена
5. В пищевой промышленности используют кислоту
- А. Этановую В. Пропановую С. Метановую Д. Бутановую.

ТЕМА 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

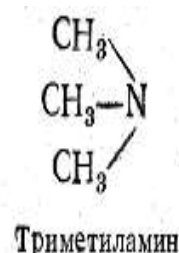
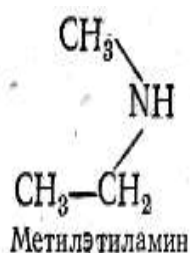
4.1. Строение и свойства аминов

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в которых один или несколько водородных атомов замещены углеводородными радикалами.

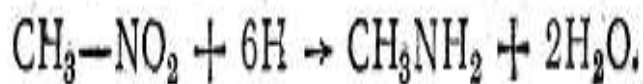
Различают **первичные** (замещен один водородный атом), **вторичные** (замещены два водородных атома) и **третичные** (замещены все водородные атомы) **амины**:



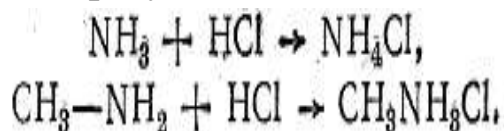
Названия аминов производятся от названий радикалов с прибавлением окончания **-амин**:



Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:



Амины как производные аммиака обладают основными свойствами. С кислотами они образуют соли:



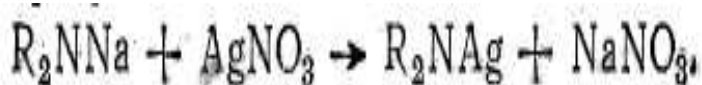
Основные свойства аминов обусловлены способностью свободных (неподеленных) электронов атома азота присоединять протон. При этом возникает координационная связь.

Основность аминов выше, чем аммиака, потому что положительный индукционный эффект радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота. При переходе от первичных к вторичным и третичным аминам основные свойства усиливаются.

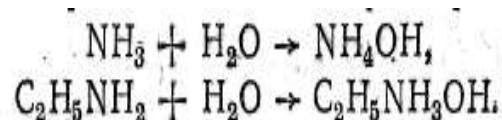
Амины проявляют и очень слабые кислотные свойства, обладая способностью образовывать соли со щелочными металлами:



В таких солях натрий при действии нитрата, серебра можно заменить на серебро:

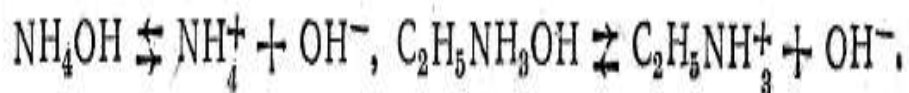


Простейшие алифатические амины хорошо растворяются в воде:



Их водные растворы имеют щелочную реакцию и окрашивают, подобно растворам аммиака, лакмус в синий цвет.

В растворах эти основания диссоциированы на ионы:

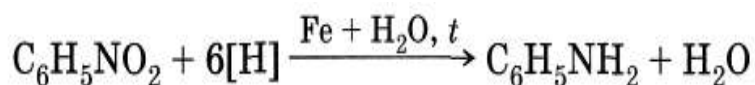


Ароматические амины плохо растворяются в воде. Основные свойства их ослаблены влиянием бензольного ядра.

Анилин $C_6H_5NH_2$. Простейший ароматический амин. Анилин также образует соли с кислотами, но не изменяет окраски лакмуса.

Впервые анилин был получен в 1826 г. при перегонке индиго с известью (по-испански *anil* - индиго).

В настоящее время анилин получают восстановлением нитробензола водородом:



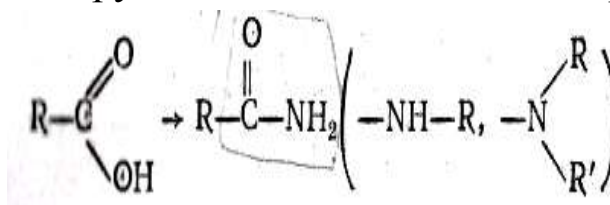
Реакцию восстановления нитробензола в анилин открыл в 1842 г. профессор Казанского университета Н. Н. Зинин. Реакция Зинина

в настоящее время применяется для получения многих ароматических аминов. Она имеет большое практическое значение. Анилин и многие ароматические амины являются основным сырьем анилиноокрасочной промышленности и для синтеза разнообразных органических соединений.

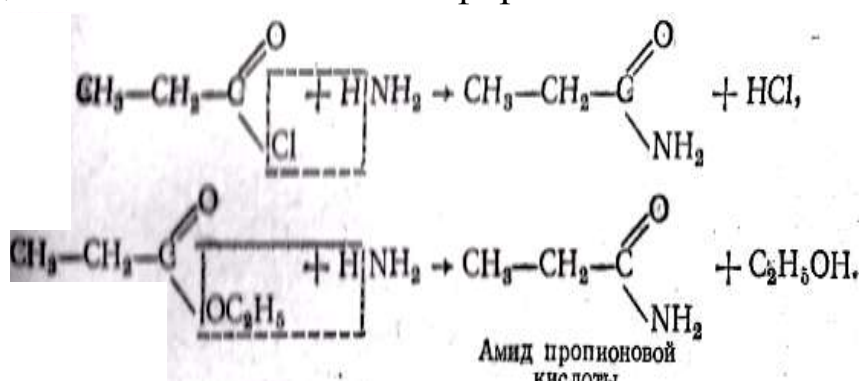
Анилин – бесцветная жидкость с температурой кипения 184°C , на воздухе постепенно буреет вследствие окисления.

Если водородный атом в аммиаке заменить на ацильный остаток $\left(\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array} \right)$ карбоновой кислоты, то получится *амид* кислоты.

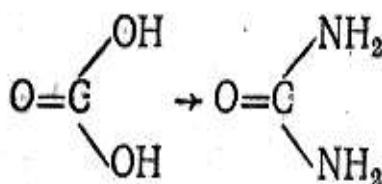
Амиды кислот можно рассматривать также как продукты замены гидроксильной группы в кислотах на аминогруппу:



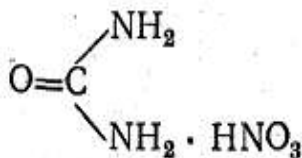
Амиды кислот получают действием аммиака или аминов на хлорангидриды кислот или сложные эфиры:



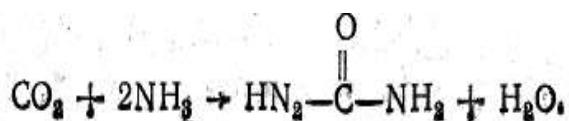
Амид муравьиной кислоты представляет собой жидкость, остальные амиды – твердые вещества. Полный амид угольной кислоты называется **карбамидом** или **мочевинной**.



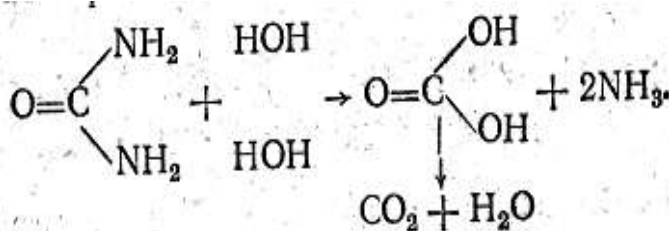
Карбамид - кристаллическое вещество с температурой плавления 133°C , хорошо растворяется в воде и спирте, имеет свойства слабого основания и с кислотами образует соли, например:



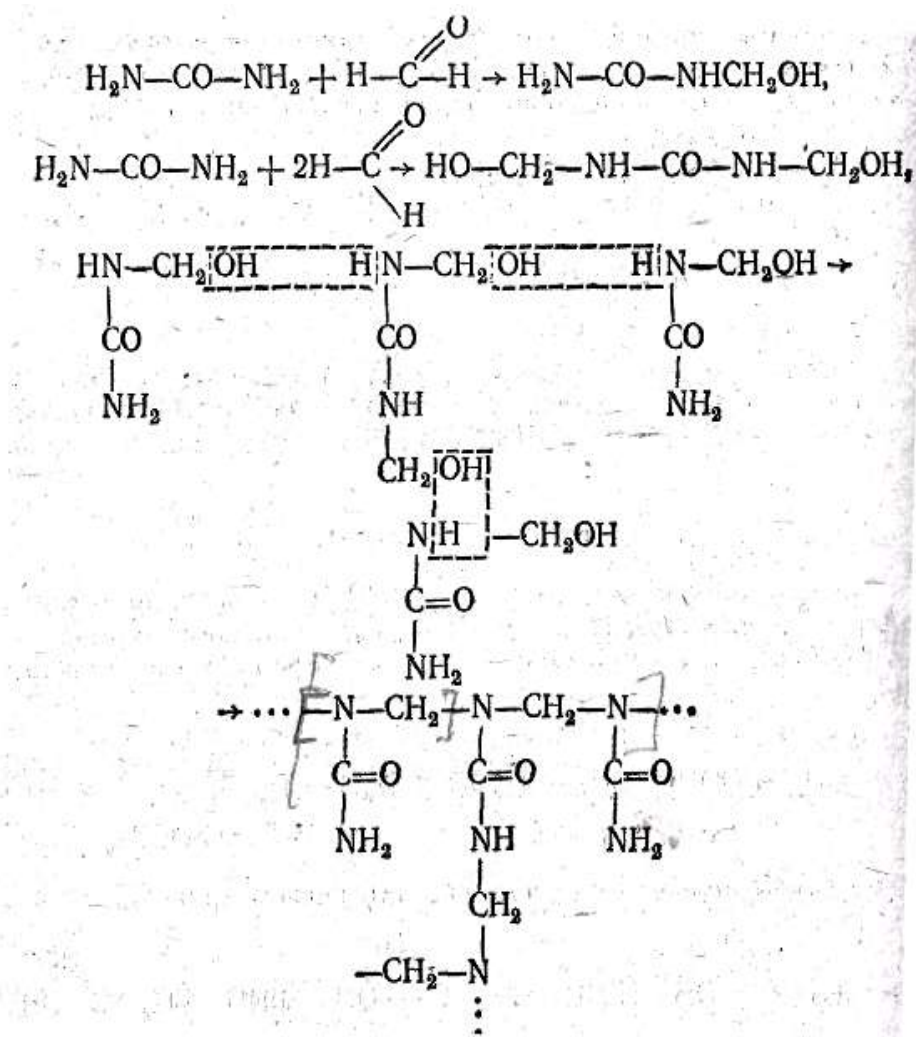
В промышленности карбамид получают в результате взаимодействия аммиака и диоксида углерода при температуре $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$ и давлении 200 атм:



Карбамид применяют в сельском хозяйстве в качестве концентрированного азотного удобрения (содержит 46 % азота). В почве под влиянием микроорганизмов он распадается, выделяя аммиак. Реакция гидролиза карбамида протекает также при нагревании его с растворами кислот или щелочей:



Карбамид в большом количестве, применяется в промышленности для получения *мочевиноальдегидных смол*. Эти смолы получают при нагревании водного раствора мочевины с формалином в нейтральной среде или в присутствии кислоты или щелочи. При этом получается смола линейного или пространственного строения. Схематически образование мочевино-формальдегидной смолы можно представить следующим образом:

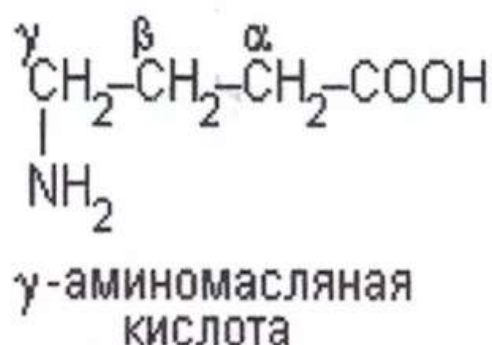
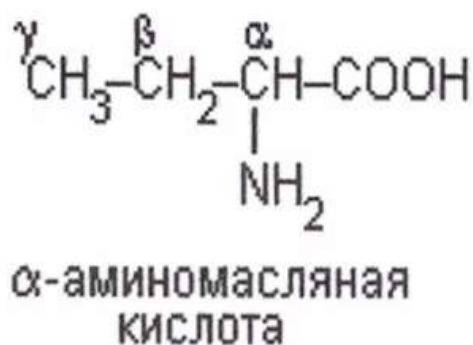
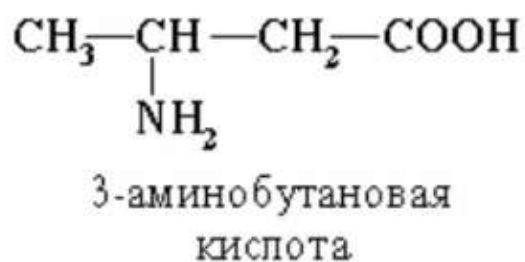
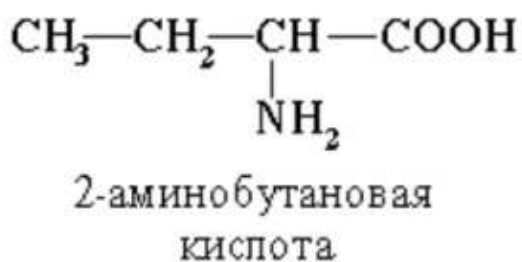
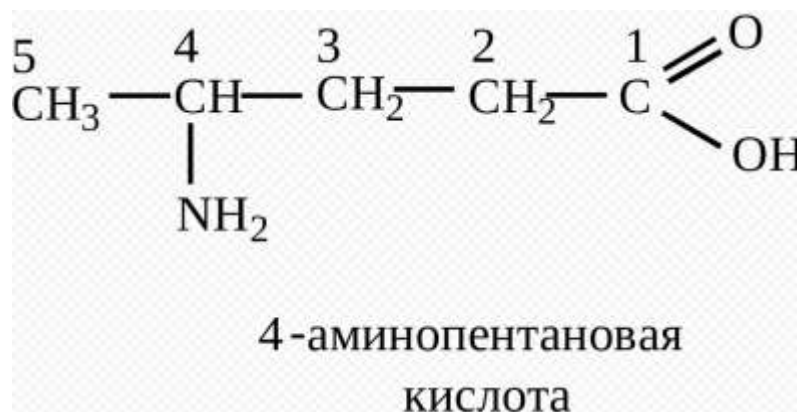


Пластмассы, получаемые на основе мочевиноальдегидных смол, применяют для изготовления предметов широкого потребления, пористых материалов, клея и др.

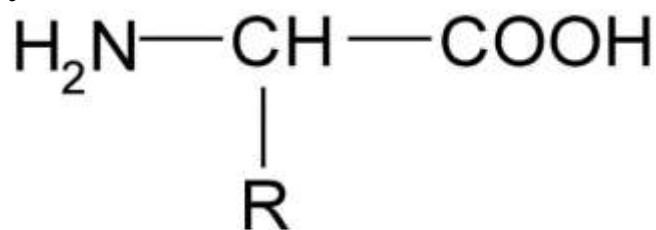
4.2. Строение и свойства аминокислот

В органической химии известны соединения, содержащие несколько различных функциональных групп. Так, вещества содержащие одновременно амино- и карбоксильную группы называются аминокислотами.

В аминокислотах аминогруппа связана органическим радикалом, положение ее обозначается греческими буквами:

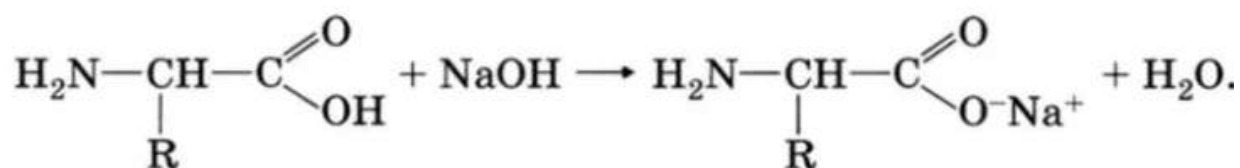


Общая формула α-аминокислот:

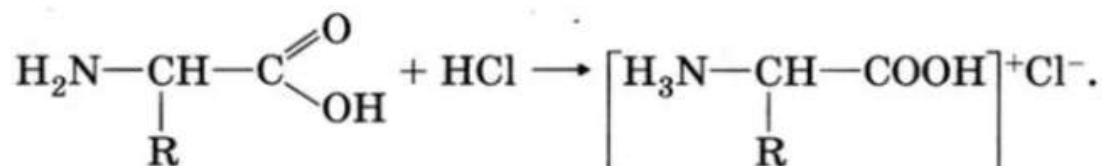


Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества сладковатого вкуса, растворимые в воде. Они являются амфотерными соединениями и способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями:

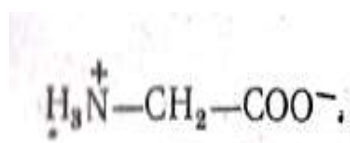
Со щелочами они реагируют как кислоты:



С сильными кислотами — как основания-амины:



Благодаря наличию в аминокислотах и основной и карбоксильной групп, которые способны реагировать между собой с образованием соли, аминокислоты можно рассматривать как биполярные ионы:

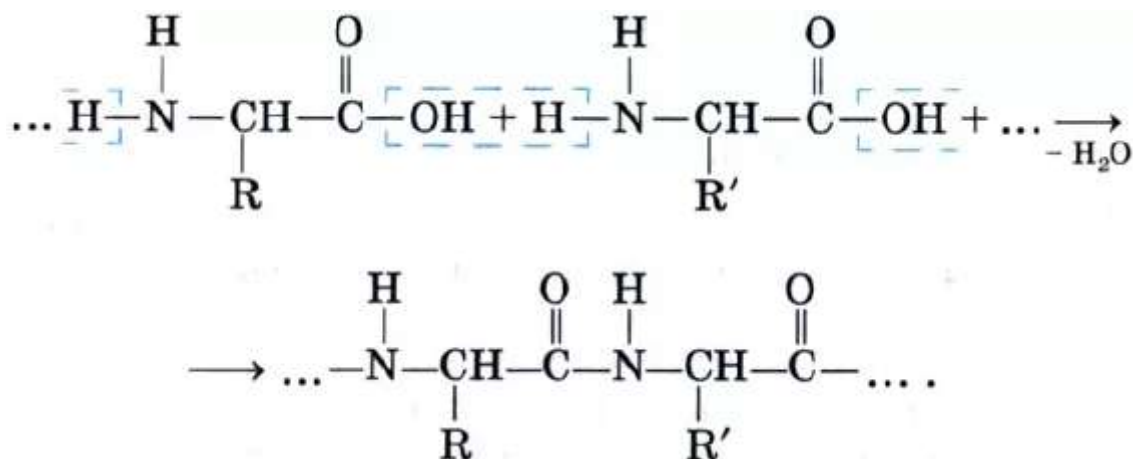


Существованием такого типа биполярных ионов, по-видимому, можно объяснить высокие температуры плавления аминокислот.

Аминокислоты образуют сложные эфиры, хлорангидриды и др.:

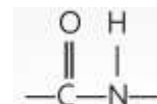


Реакция пептизации



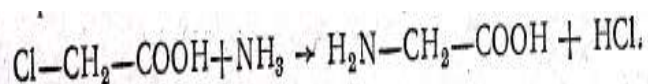
Полученные соединения называются *полипептидами*. Если реагируют между собой только две молекулы аминокислоты, получается *дипептид*, три - *трипептид*, четыре - *тетрапептид* и т. д.

Полипептиды характеризуются наличием связи которая называется **пептидной связью**.



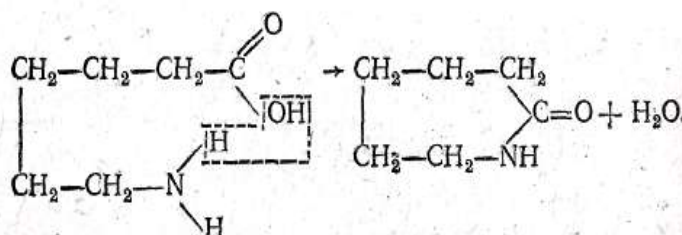
Полипептиды играют важную роль в построении молекул *белков*. При гидролизе белков получают смеси α-аминокислот, из которых выделено более 20 различных аминокислот.

Синтетические аминокислоты можно получить, действуя на галогенопроизводные кислот аммиаком или аминами:

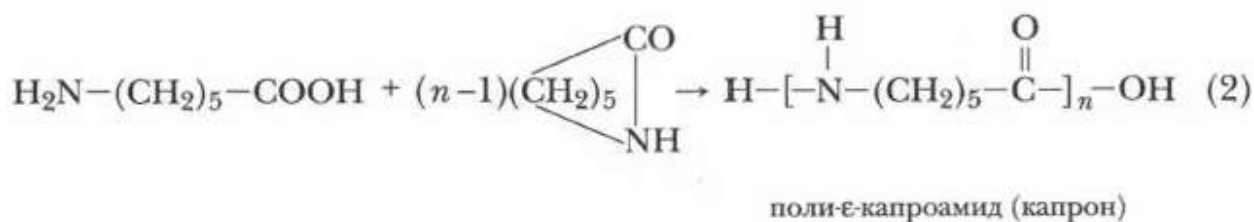


В последнее время некоторые из аминокислот применяют для производства синтетических волокон (капрона, энанта). Эти волокна принадлежат к группе полиамидных волокон.

Капрон получают из капролактама. Это внутренний циклический амид, образующийся за счет карбоксильной группы аминогруппы ε-аминокапроновой кислоты:

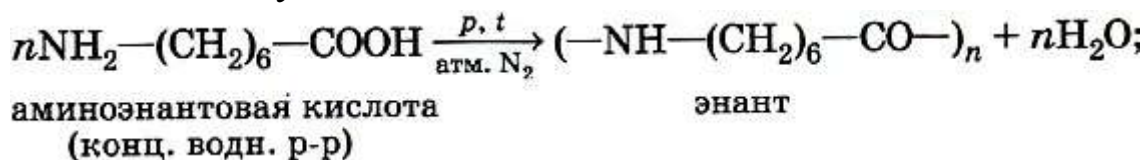


В настоящее время реакцию полимеризации капролактама представляют следующим образом:



Реакция поликонденсации ф-аминоэнантовой кислоты

протекает по следующей схеме:

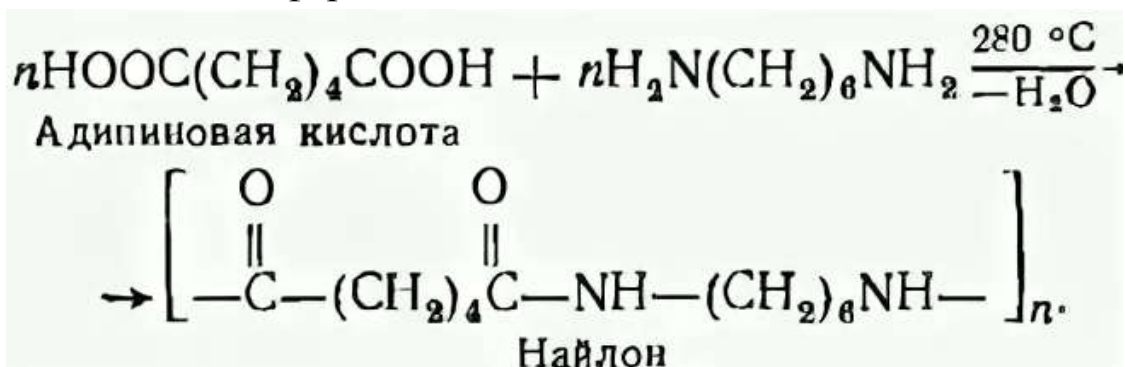


К полиамидным волокнам принадлежит также волокно **найлон** (анид).

Найлон получают путем поликонденсации так называемой соли АГ (техническое название соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты). Соль АГ образуется в результате взаимодействия адипиновой кислоты с гексаметилендиамином в метиловом спирте:



Поликонденсацию проводят в автоклаве при температуре 275-280 °С в атмосфере азота:



Температура плавления **найлона** 250-255 °С. Из **найлона** изготавливают волокно и изделия технического назначения.

4.3. Строение и свойства белков

Это природные вещества сложного строения. Они являются важнейшей составной частью животных и растительных организмов. Наряду с жирами и углеводами они составляют основу пищи. Волосы, шерсть, шелк, кожа, рога, копыта в основном состоят из белковых веществ. С белками связаны все жизненные процессы.

Белки делят на две большие группы: *простые белки*, или *протеины*, и *сложные белки*, или *протеиды*. Протеины состоят только

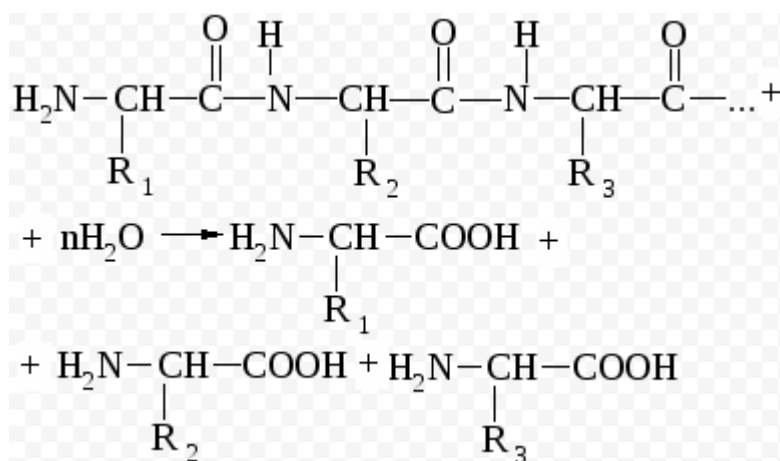
из аминокислот. Протеиды кроме аминокислот содержат другие соединения: фосфорные кислоты, углеводы, гетероциклические соединения. Представителем протеинов является белок куриного яйца, а протеидов - белок молока казеин. В казеине протеин связан с фосфорной кислотой.

Одни белки (например, белок куриного яйца) растворяются в воде, образуя коллоидные растворы, другие - растворяются в воде лишь в присутствии щелочи; многие белки нерастворимы. Концентрированные растворы солей (например, сульфат аммония) осаждают белки из их коллоидных растворов. При добавлении воды к таким образом осажденному белку снова происходит его растворение.

Если коллоидный раствор белка нагревать, то белок свертывается (денатурируется). Такой Свернувшийся белок уже больше не растворяется в воде.

Белкам свойственны некоторые характерные цветные реакции, Например, если в раствор белка добавить концентрированную азотную кислоту, то появится желтая окраска. Желтизна наблюдается на коже рук при неосторожной работе с азотной кислотой.

Белковые молекулы построены главным образом из остатков α -аминокислот. При гидролизе белков получают различные α -аминокислоты. Гидролиз белков можно представить следующим образом:



Каждый белок характеризуется строго определенной

последовательностью аминокислот и определенной пространственной структурой. Поэтому синтез белков представляет собой очень сложную задачу.

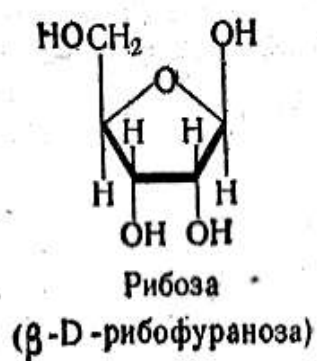
В процессе пищеварения белки под действием ферментов расщепляются на аминокислоты. Последние всасываются через стенки кишечника в кровь и попадают в клетки организма, где под влиянием нуклеиновых кислот из них синтезируются новые белки, необходимые данному организму.

Кроме синтеза белков нуклеиновые кислоты выполняют другие важнейшие функции организма: передают наследственные признаки, осуществляют память, обеспечивают работу мышц и др.

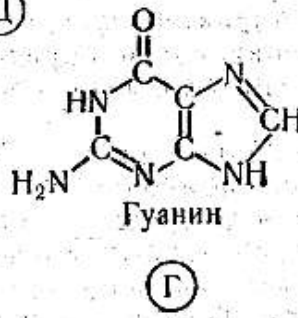
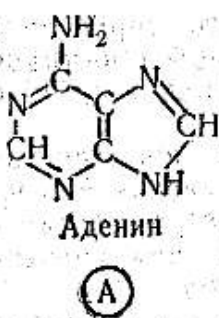
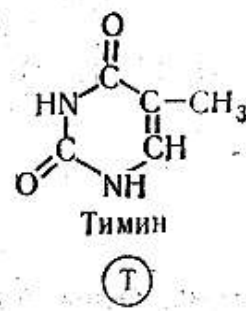
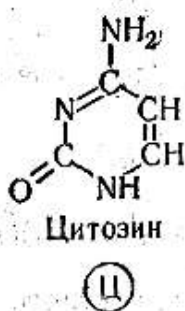
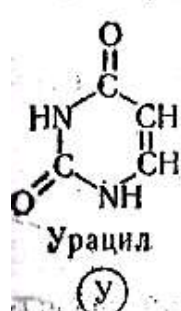
Название «нуклеиновые кислоты» происходит от латинского слова *nucleus* – ядро. Они входят в состав ядер клеток и протоплазмы в виде соединений с белковыми молекулами. Такие соединения называются нуклеопротеидами. Подобно белкам нуклеиновые кислоты – природные высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от сотен тысяч до миллионов. Поэтому их называют также, полинуклеотидами. При осторожном гидролизе нуклеиновые кислоты расщепляются, образуя нуклеотиды.

Нуклеотиды имеют также сложный состав, при дальнейшем гидролизе они образуют фосфорную кислоту и нуклеозиды, которые в свою очередь распадаются на гетероциклическое пиримидиновое или пуриновое основание и моносахарид альдопентозу: рибозу или дезоксирибозу.

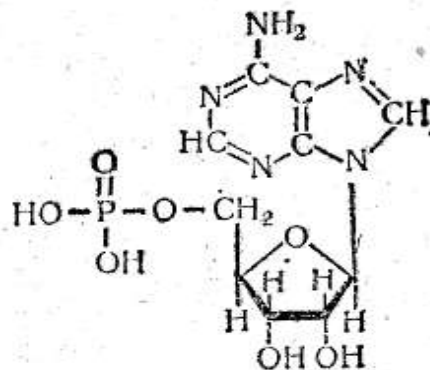
Различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), в зависимости от того, какой из моносахаридов они содержат – рибозу или дезоксирибозу:



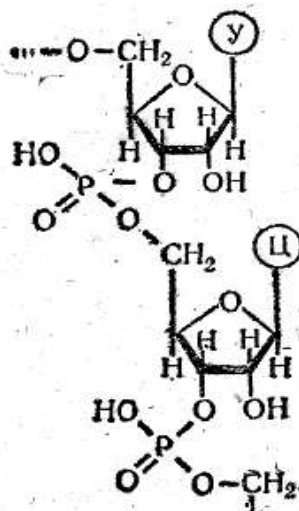
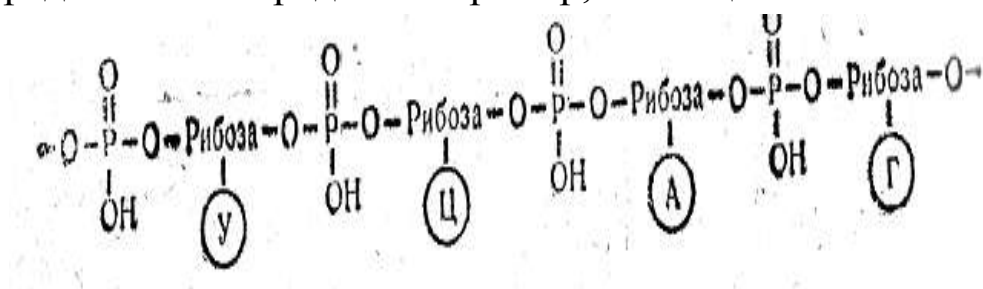
Кроме того, в их состав входят гетероциклические основания:
В РНК - урацил, цитозин, аденин и гуанин, а в ДНК - тимин,
цитозин, аденин и гуанин:



Эти гетероциклические основания связаны в молекуле нуклеиновой кислоты с помощью альдопентозы и фосфорной кислоты. Например, нуклеотид (мономерное звено), который называется адениловой кислотой, состоит из аденина, рибозы и фосфорной кислоты а имеет следующее строение:



Из нуклеотидов составлены молекулы нуклеиновых кислот в строго определенном порядке. Например, часть цепи РНК:

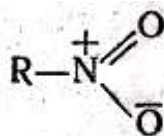


В дезоксирибонуклеиновых кислотах вместо урацила содержится тимин.

Вопросами химического состава живой клетки изучением химических закономерностей для всех форм жизни, выяснением пути возникновения жизни и ее развития занимается биохимия.

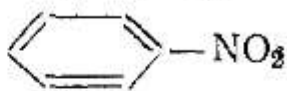
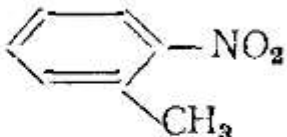
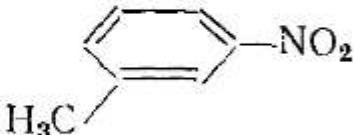

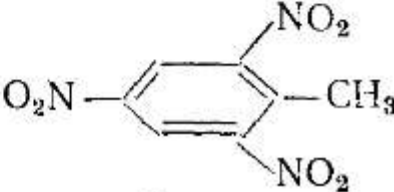
4.4. Строение и свойства нитросоединений

Нитросоединения – производные углеводов, у которых водородный атом замещен на *нитрогруппу*, причем углерод непосредственно связан с азотом. Общая формула нитросоединений: $R-NO_2$. Азот в нитрогруппе является четырехвалентным, структурная формула нитросоединений:

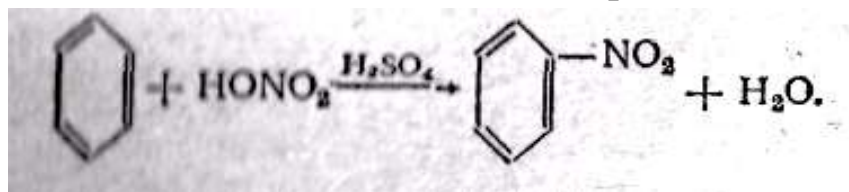


В нитрогруппе одна связь является электровалентной. Сочетание электровалентной связи с ковалентной называется **семиполярной** связью. Нитросоединения могут содержать в своих молекулах одну или несколько нитрогрупп.

Названия нитросоединений производятся от названий исходных углеводородов с добавлением приставки **нитро** (одна нитрогруппа), **динитро** (две нитрогруппы) и т. д.

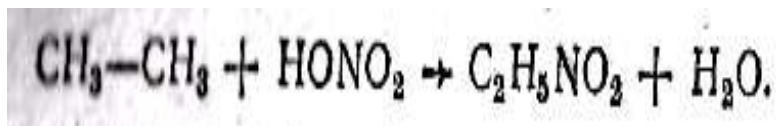
Нитрометан	CH_3NO_2
Нитроэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$
Нитробензол	
2-Нитротолуол	
3-Нитротолуол	
4-Нитротолуол	
1, 3, 5-Тринитро- толуол	

Нитросоединения обычно получают действием азотной кислоты на углеводороды. Этот процесс называется **реакцией нитрования**. Нитрование углеводородов проводят с помощью **нитрующей смеси**, состоящей из азотной и серной кислот:



Предельные углеводороды нитруют по методу Коновалова: в газообразном состоянии, парами 10-15 %-ной азотной кислоты, при

температуре 140-175 °С:



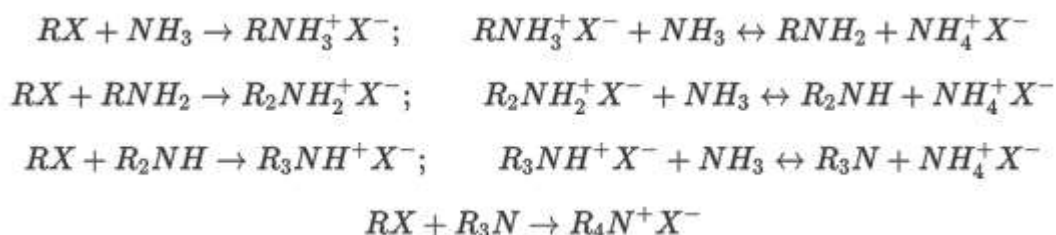
Нитрометан CH_3NO_2 . Жидкость с температурой кипения 101 °С. Применяется в качестве растворителя органических веществ. Нитросоединения служат для получения первичных аминов и других органических соединений.

4.5. Техносферная опасность производств по получению и переработке азотсодержащих органических соединений

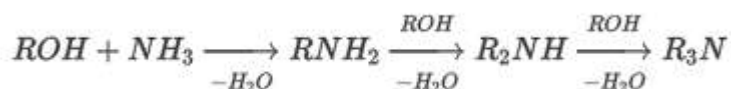
Рассмотрим способы получения азотсодержащих веществ и техносферную опасность их получения.

Методы получения аминов и анилина

1. Взаимодействие аммиака с алкилгалогенидами (RX):

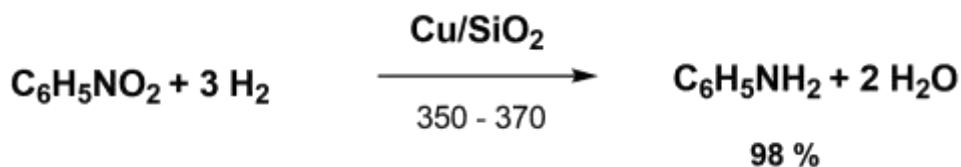


2. Взаимодействие аммиака со спиртами (катализатор - $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2; t = 300 - 500^\circ\text{C}$))

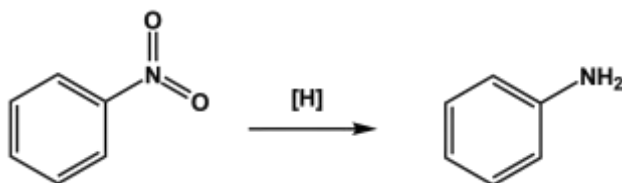


3. Восстановление азотсодержащих органических соединений (получение анилина):

Реакция Зинина:



В общем виде восстановление нитропроизводных до аминов происходит следующим образом:

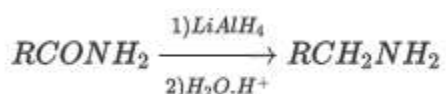


где [H] - условный восстановитель: в присутствии катализатора (Cu, Ni, Pt, Pd); металл (Fe, Zn, Sn) и кислота; соли металлов в низших степенях окисления ($SnCl_2, TiCl_3$)

4. Восстановление нитрилов: $R-C \equiv N \xrightarrow{[H]} RCH_2NH_2$

где [H] - восстановитель: $H_2/Ni; LiAlH_4$

5. Восстановление амидов карбоновых кислот:

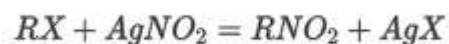


6. Перегруппировка Гоффмана:



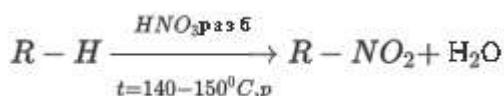
Методы получения нитропроизводных углеводородов: нитроалканов, ароматических нитросоединений

1. Синтез первичных нитроалканов из галогенпроизводных (реакция Мейера):

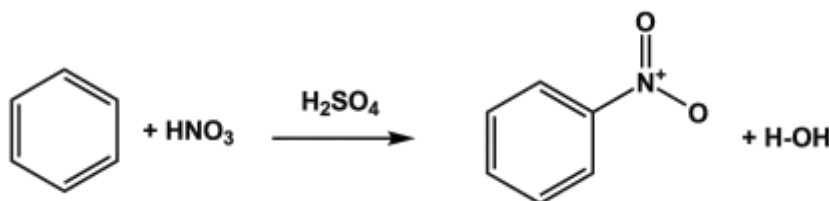


где X = Br или I. Условия: абсолютный эфир, $t = 0 - 20^\circ C$

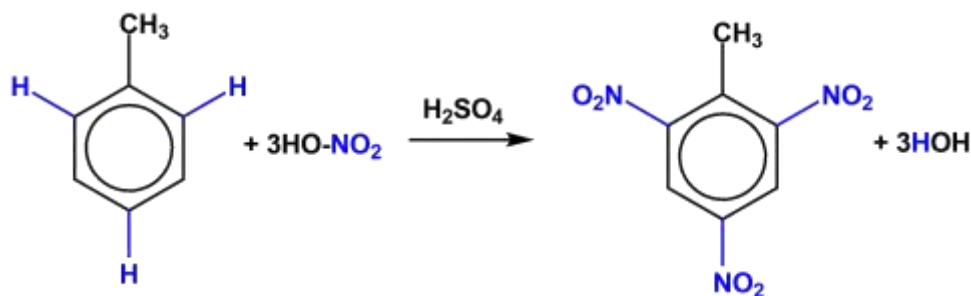
2. Реакция Коновалова - нитрование алифатических, алициклических и жирноароматических соединений разбавленной HNO_3 при повышенном или нормальном давлении (свободнорадикальный механизм) и при температуре $140-150^\circ C$.



2. Нитрование ароматических углеводородов нитрующей смесью - электрофильное замещение:



Реакция электрофильного нитрования лежит в основе синтеза взрывчатых веществ, в том числе тринитротолуола (тротила):



В производствах, связанных с получением и применением аминов, часто используют высокотоксичные соединения (фосген, цианиды, сероуглерод и др.). Также происходит выброс токсичных веществ в атмосферу и выброс содержащих их сточных вод в водоемы. Внедрение новых, более безопасных технологий связано с отказом от традиционных токсичных восстановителей и переходом к каталитическому гидрированию. Это позволит резко уменьшить опасные выбросы в атмосферу.

Многие нитросоединения, ароматические амины и почти все азокрасители обладают канцерогенными (вызывающими раковые заболевания) свойствами. Поэтому запрещено применять в пищевых продуктах, например, *p*-диметиламиноазобензол, который до 70-х гг. XX в. использовался для подкрашивания сливочного масла, и амарант, употреблявшийся для подкрашивания некоторых пищевых продуктов, косметических средств, лекарственных препаратов. В этом плане важно ужесточить их сертификацию. Содержание вредных веществ в продукции не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК) вредных веществ, устанавливаемую в процессе медицинских исследований и выражаемую обычно в г/м³, мг/м³. При одновременном содержании нескольких вредных веществ одонаправленного действия (например, CH₃NH₂, CH₃CH₂NH₂ в воздухе) сумма их ПДК не должна превышать единицы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляют собой нитросоединения?

2. Каково строение аминов?
3. Каково строение аминокислот?
4. Каковы физические свойства анилина?
5. Каковы физические свойства белков?
6. Каковы химические свойства аминов?
7. Каковы химические свойства аминокислот?
8. Каковы химические свойства белков?
9. Какова техносферная опасность получения азотсодержащих соединений?
10. Применение азотсодержащих соединений

Тесты

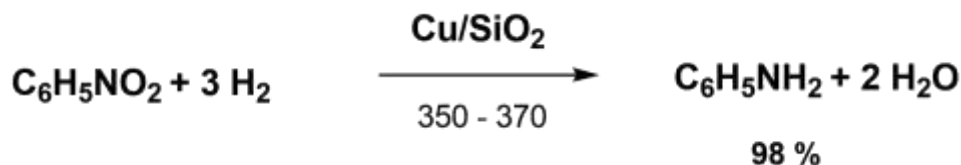
ВАРИАНТ 1

1. К первичному амину относится
А. Дифениламин. В. Метилэтиламин.
С. Триметиламин. Д. Этиламин.

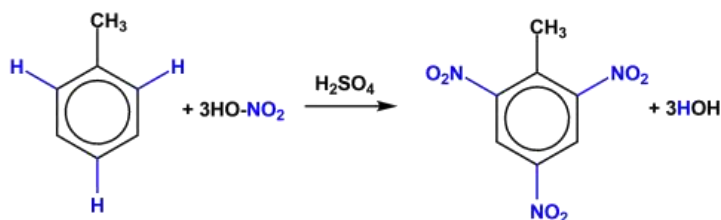
2.
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad \quad \quad \text{//} \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} + \text{NaOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad \quad \quad \text{//} \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{O}^-\text{Na}^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}.$$

эта реакция
показывает свойства аминокислот

- А. щелочные. Б. кислотные.
С. амфотерные. Д. нейтральные
3. В результате взаимодействия аминов с кислотами образуются:
А. нитросоединения. В. кислоты аминов.
С. основания аминов. Д. соли аминов.



4. Это реакция
А. Зенина. В. Фишера. С. Коновалова. Д. Морковникова.



5.

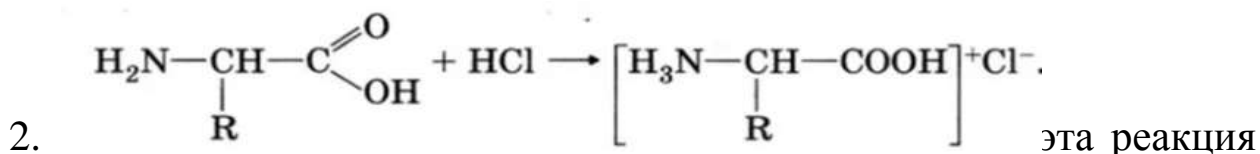
Это реакция получения

- А. тринитротолуола. В. нитротолуола.
С. анилина. Д. тринитробензола.

ВАРИАНТ 2

1. Формула $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ соответствует

- А. Альдегиду. В. α -аминокислоте.
С. Белку. Д. Карбоновой кислоте.



показывает свойства аминокислот

- А. щелочные. Б. кислотные.
С. амфотерные. Д. нейтральные

3. Как выделяют амины из солей

- А. металлами. В. оксидами. С. кислотами. Д. щелочами.

4. Получение анилина проводят с помощью реакции

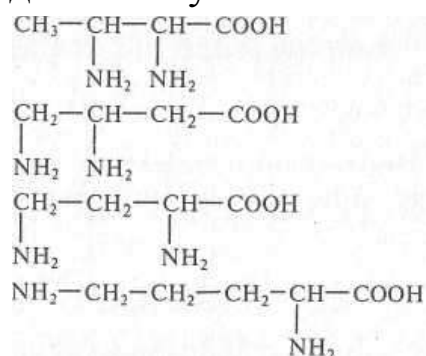
- А. Зенина. В. Фишера. С. Коновалова. Д. Морковникова.

5. Какую степень окисления имеет азот в аминах?

- А. плюс три. В. минус три. С. минус четыре. Д. минус два.

ВАРИАНТ 3

1. Какое из этих соединений имеет тривиальное название α, β -диаминобутановая кислота (1, 2, 3, 4)?

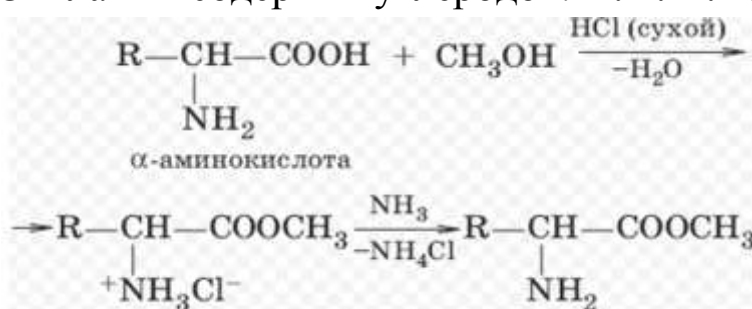


- А. 1. В. 2. С. 3. Д. 4.

2. С хлороводородом реагирует
А. Бензол. В. Анилин С. Фенол. Д. Толуол
3. Сильным основанием является:
А. триметиламин. В. метиламин. С. диметиламин. Д. анилин.
4. Первичные амины получают
А. окислением нитросоединений.
В. хлорированием нитросоединений.
С. восстановлением амиаком.
Д. восстановлением нитросоединений.
5. Глицин и аланин являются:
А. одним и тем же веществом. В. структурными изомерами.
С. аналогами. Д. гомологами.

ВАРИАНТ 4

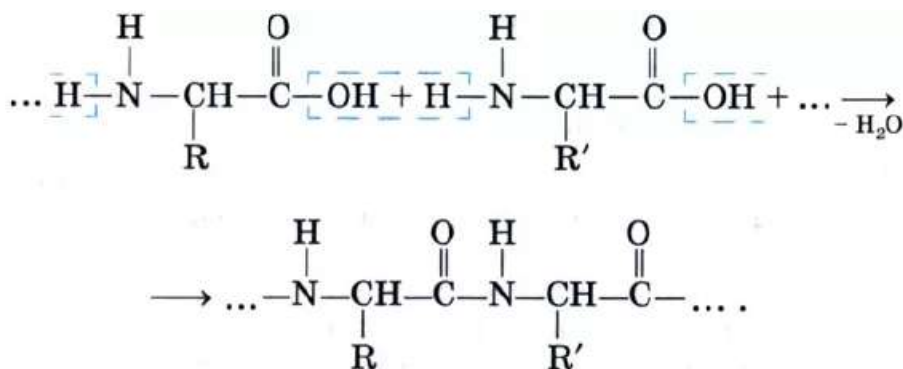
1. Этиламин содержит углеродов: А. 1. В. 2. С. 3. Д. 4.



2. эта реакция называется
А. пептизации. В. этерификации. С. нейтрализации. Д. обмена.
3. Самые слабые основные свойства имеет:
А. метиламин. В. триметиламин. С. диметиламин. Д. анилин.
4. С чем не могут реагировать аминокислоты:
А. с предельными углеводородами. В. с кислородом.
С. с основаниями и кислотами. Д. с кислотами и спиртами
5. Какой цвет имеет лакмус в водном растворе глицина:
А. не имеет цвета. В. оранжевый цвет.
С. красный цвет. Д. фиолетовый цвет.

ВАРИАНТ 5

1. Анилин по систематической номенклатуре имеет название
А. диметиламин. В. метиламин. С. этиламин. Д. фениламин.



2. эта реакция называется

А. пептизации. В. этерификации. С. нейтрализации. Д. обмена.

3. Анилин реагирует с:

А. бромной водой. В. гашенной известью.

С. поваренной солью. Д. натрием.

4. Продуктами гидролиза белков, углеводов и жиров могут являться соответственно:

А. аминокислоты, глюкоза, глицерин.

В. глицерин, амины, глюкоза.

С. карбоновые кислоты, целлюлоза, анилин.

Д. одинаковые вещества.

5. Что является первичной структурой белка:

А. последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

В. объём, форма и взаимное расположение участков цепи

С. пространственная конфигурация полипептидной цепи..

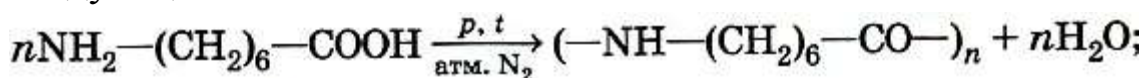
Д. последовательность аминов в цепи.

ВАРИАНТ 6

1. Название этого вещества CH_3NH_2

А. метиламин. В. этиламин. С. анилин. Д. метилэтиламин.

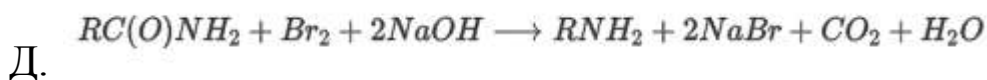
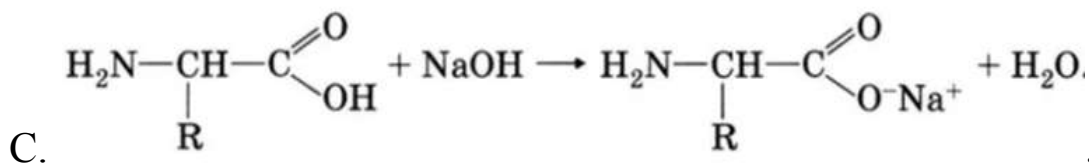
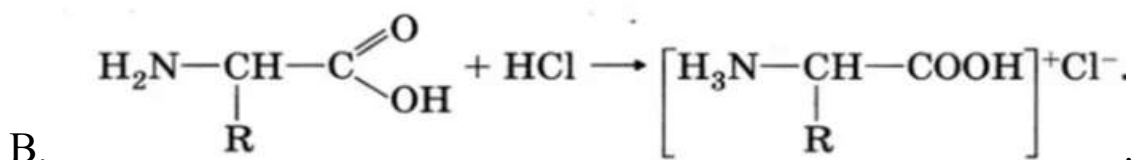
2. Реакция поликонденсации ф-аминоэнантовой кислоты протекает по следующей схеме:



аминоэнантовая кислота

энант

А. (конц. водн. р-р)



3. Какое свойство анилина используют при производстве анилиновых красителей?

А. легко окисляться. В. легко восстанавливаться.

С. хлорироваться. Д. тяжело восстанавливаться.

4. Какое из веществ будет изменять красную окраску лакмуса на синюю:

А. фруктоза. В. этиламин. С. муравьиная кислота. Д. крахмал.

5. Ксантопротеиновая реакция – это

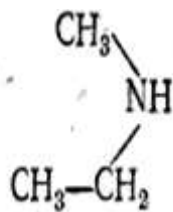
А. взаимодействие белка с ионами меди Cu^{2+} в щелочной среде.

В. нагревание белка при высокой температуре.

С. нагревание белка с азотной кислотой.

Д. гидролиз белка в присутствии щелочи.

ВАРИАНТ 7



1. Название этого вещества

А. метилэтиламин. В. этиламин. С. анилин. Д. метиламин.

2. При горении аминов образуется

А. углекислый газ, вода, азот. В. углекислый газ, вода.

С. углекислый газ, вода, азотная кислота.

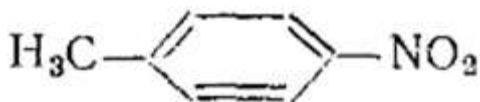
Д. углекислый газ, вода, оксид азота.

3. Кем была открыт способ получения анилина?

А. Бекеровым. В. Менделеевым. С. Бутлеровым. Д. Зининым.

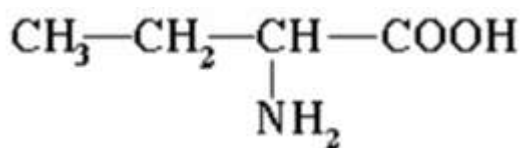
4. Глицин образует пептидную связь в реакции с:
А. хлороводородом. В. аланином. С. серной кислотой. Д. щелочью.
5. Ниросоединения образуются
А. нитрование в присутствии концентрированной серной кислоты.
В. из аминов. С. хлорированием на свету. Д. из белков.

ВАРИАНТ 8



1. Название этого вещества
А. нитротолуол. В. 4-нитротолуол. С. нитроанилин. Д. нитрофенол.
2. Какими свойствами обладают аминокислоты?
А. Только щелочными. В. Только кислотными.
С. Только окислительными. Д. Амфотерными
3. В чем заключается реакция Зинина?
А. в хлорировании бензола.
В. в восстановлении нитробензола.
С. в окислении нитробензола.
Д. в восстановлении азотной кислоты.
4. Три аминокислоты, последовательно соединяясь, образуют число пептидных связей, которое равно:
А. 1. В. 4. С. 2. Д. 3.
5. Аминокислотами называют вещества, которые содержат:
А. только аминогруппу.
В. только карбоксильную группу.
С. только карбонильную группу.
Д. аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$.

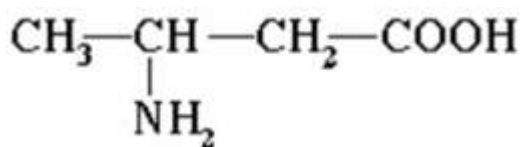
ВАРИАНТ 9



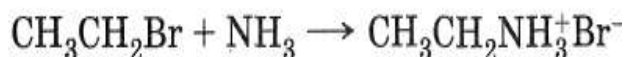
1. Название этого вещества
А. изобутановая кислота. В. 3-аминобутановая кислота.
С. 2-аминобутановая кислота. Д. 2-аминопропановая кислота.

2. Дипептид образуется в результате
 - А. Гидрирования аминокислот. В. Денатурации белков.
 - С. Ренатурации белков. Д. Дегидротации двух аминокислот
3. Как восстанавливают нитробензол в промышленности?
 - А. металлами. В. щелочами. С. кислотами. Д. оксидами.
4. В реакции с чем аминокислота образует сложный эфир:
 - А. кислотой. В. спиртом. С. альдегидом. Д. кетоном.
5. Сколько содержится альфа-аминокислот в человеческом организме:
 - А. сорок пять. В. двадцать. С. тридцать. Д. сорок.

ВАРИАНТ 10



1. Название этого вещества
 - А. изобутановая кислота. В. 3-аминобутановая кислота.
 - С. 2-аминобутановая кислота. Д. 2-аминопропановая кислота.
2. При взаимодействии амина с кислотой образуется
 - А. Альдегид. В. Аминокислота. С. Соль. Д. Основание.
3. Это реакция получения аминов



- А. окислением. В. из галогенопроизводных.
- С. нитрированием. Д. галогенированием.
4. Анилин по физическим свойствам:
 - А. летучая жидкость. В. твердое вещество.
 - С. маслянистая жидкость. Д. газ.
5. Комплементарность это
 - А. Способность к избирательному строению нуклеотидов, в результате чего формируются пары А-Т и Г-Ц.
 - В. Цепная реакция. С. Реакция с поглощением тепла.
 - Д. Реакция с выделением тепла.

ТЕМА 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1. Методы получения полимеров

Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Поэтому они выделены в особую группу химических соединений.

Получают полимеры из мономеров путем синтеза методами полимеризации или полеконденсации. Отдельную группу также составляют олигомеры, которые по значению молекулярной массы занимают промежуточное положение между низко молярными (мономерами) и высоко молярными соединениями (ВМС).

Различают неорганические, органические и элементо-органические полимеры. Органические полимеры, в свою очередь, подразделяют на природные (натуральные каучук, шелк, шерсть, хлопок и т.д.), искусственные (получают путем химической обработки природных полимеров) и синтетические (синтетические полимеры, каучуки, волокна и т.д.). В настоящей теме рассматриваются в основном органические синтетические полимеры.

Рассмотрим получение полимеров методом полимеризации (полиприсоединения). **Полимеризация** – это реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. не приводящая к изменению элементного состава мономера.

В реакцию полимеризации вступают в основном ненасыщенные мономеры с кратными связями между углеродными атомами или между углеродом и любым другим атомом ($C=C$, $C=N$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=C=O$, $C=C=C$, $C=N$), а также соединения с

циклическими группами, способными раскрываться (например, оксид этилена).

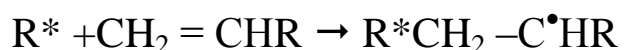
В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и возникновение химических связей между группами с образованием макромолекул.

По числу видов участвующих мономеров различают **гомополимеризацию** (один вид мономера) и **сополимеризацию** (два и более видов мономеров).

Как любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновением других. Разрыв двойных связей ведет к уменьшению энергии системы и является самопроизвольным экзотермическим процессом ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$). Однако без внешних воздействий (инициаторов, катализаторов и т.д.) полимеризация протекает обычно медленно. Полимеризация является цепной реакцией и протекает через три основные стадии: 1) инициирование, 2) рост цепи и 3) обрыв цепи. В зависимости от характера активных частиц различают радикальную или ионную полимеризации.

При **радикальной полимеризации** процесс протекает по гомолитическому механизму и иницируется свободными радикалами.

1) Процесс **инициирования** (образование активных центров, в данном случае радикалов или макрорадикалов) происходит в результате теплового (действие высоких температур порядка 700-1000 °C), фотохимического (излучением света ($h\nu$)), радиационного (действие α , β , γ и R-излучения), химического (введением инициаторов: пероксидов, азосоединений (имеющие функциональную группу $-N=N-$) и других соединений с ослабленными связями) или других видов взаимодействий. На стадии инициирования происходит образование свободного радикала (R^*), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами):



2) Реакция **роста цепи** заключается в многократном

присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста свободным макрорадикалом. В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергий σ - и π -связей.

3) **Обрыв цепи** связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (**реакция рекомбинации**), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту. Следовательно, происходит взаимодействие радикалов с образованием валентно-насыщенных молекул. Однако свободные радикалы (макрорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными примесями и с образовавшимися макромолекулами. При этом неподделенный электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу. Подобные реакции называются **реакциями передачи цепи**. В результате рост цепи прекращается, а молекула-передатчик, в данном случае молекула мономера, инициирует новую реакционную цепь. Если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи. Обрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют **ингибиторами**.

Таким образом, регулирование длины и соответственно молекулярной массы макромолекул можно осуществлять с помощью инициаторов, ингибиторов и других веществ. Тем не менее, передача и обрыв цепи могут происходить на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют различную молекулярную массу, т.е. они полидисперсные. Полидисперсность является отличительной особенностью полимеров.

Методом радикальной полимеризации синтезируют такие известные полимеры как поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен, бутадиеновые каучуки, полиметилметакрилат и др. (см. табл. 20). По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в такой ряд: бутадиен, стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, винилхлорид.

Таблица 5.1

Мономеры и получаемые из них гомополимеры

Мономер	Название мономера	Полимер	Название полимера
Радикальная полимеризация			
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	винилхлорид	$[-\text{CH}-\text{CHCl}]_n$	поливинилхлорид
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OCOCH}_3)$	винилацетат	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$	поливинилацетат
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	стирол	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$	полистирол
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	этилен	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$	полиэтилен
$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{R})-\text{CH} = \text{CH}_2$	диены	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	полидиены
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$	бутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	полибутадиен (бутадиеновый каучук)
Ионная полимеризация			
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	изобутилен	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-)_n$	полиизобутилена
CH_2O	формальдигид	$(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$	полиформальдегида
Поликонденсация			
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	аминокапроновая кислота	$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$	поли-ε-капроамида (капрона)
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	этиленгликоль	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	полиэтиленоксид

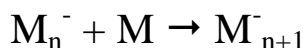
Ионная полимеризация протекает по гетеролитическому механизму и инициируется ионами (анионами или катионами). Роль активных центров в этом случае играют анионы или катионы. Соответственно различают **анионную и катионную полимеризацию**. Инициаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения, в том числе протонные

кислоты, например H_2SO_4 и HCl , неорганические апротонные кислоты (SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 и др.), металлоорганические соединения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и др. В качестве инициаторов анионной полимеризации используются электронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Часто одновременно используется несколько инициаторов полимеризации.

Рост цепи можно записать уравнениями реакции: при катионной полимеризации и



при анионной полимеризации



С помощью некоторых комплексных инициаторов удастся получить полимеры, имеющие регулярную структуру (стереорегулярные полимеры). Например, таким комплексным инициатором может быть комплекс тетраоксида титана и триалкилалюминия AlR_3 .

Метод ионной полимеризации используется в производстве полиизобутилена, полиформальдегида, полиамидов, например поли- ϵ -капроамида (капрона), синтетических каучуков, например бутадиенового каучука (см. табл. 20). Мономеры по реакционной активности можно расположить в ряд: акрилонитрил, метакрилонитрил, метилметакрилат, стирол, бутадиен.

Методом полимеризации получают 3/4 всего объема выпускаемых полимеров. Полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе.

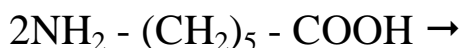
Полимеризация в массе (в блоке) – это полимеризация жидкого мономера (мономеров) в неразбавленном состоянии. При этом получают достаточно чистый полимер. Основная сложность проведения процесса связана с отводом теплоты. При полимеризации в растворе мономер растворен в растворителе. При таком способе полимеризации легче отводить теплоту и регулировать состав и структуру полимеров, однако возникает задача удаления растворителя.

Эмульсионная полимеризация (полимеризация в эмульсии) заключается в полимеризации мономера, диспергированного в воде. Для стабилизации эмульсии в среду вводят поверхностно-активные вещества. Достоинство способа – легкость отвода теплоты, возможность получения полимеров с большой молекулярной массой и высокая скорость реакции, недостаток – необходимость отмывки полимера от эмульгатора. Способ широко применяется в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилакрилата и др.

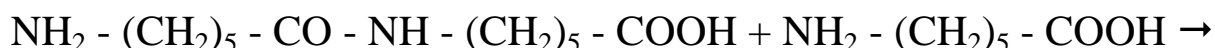
При **суспензионной полимеризации (полимеризации в суспензии)** мономер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости. В результате реакции образуются полимерные гранулы размером от 10^{-6} до 10^{-3} м. Недостаток метода – необходимость стабилизации суспензии и отмывки полимеров от стабилизаторов.

При **газовой полимеризации** мономер находится в газовой фазе, а полимерные продукты - в жидком или твердом состоянии. Метод применяется для получения полипропилена и других полимеров.

Рассмотрим метод поликонденсации. **Поликонденсация** – это реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.). Поликонденсация бифункциональных соединений получила название **линейной**, например:



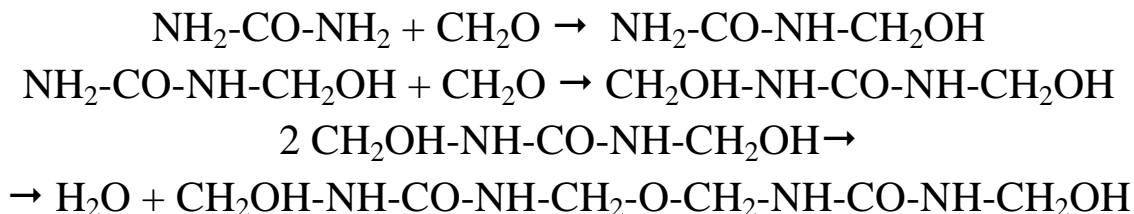
аминокапроновая кислота



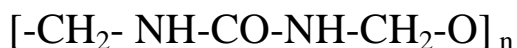
Конечным продуктом является поли-ε-капроамид $[-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-]_n$.

Поликонденсация соединений с тремя или более

функциональными группами называется *трехмерной*. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:



На первом этапе синтезируется олигомер линейной структуры, а на втором этапе при нагревании в кислой среде происходит дальнейшая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и возникновением сетчатой структуры:



Такой полимер невозможно превратить в исходное состояние, он не обладает термопластичными свойствами и называется *термореактивным полимером*.

Кроме рассмотренной химической связи между мономерами при поликонденсации возникают химические связи между другими группами мономеров,

Так как в процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными образуются низкомолекулярные продукты, то элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, т.е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и др.). Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

Монофункциональные соединения, присутствующие в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя нереакционноспособные соединения. Это приводит к обрыву цепи, поэтому исходные мономеры должны

быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут образовываться в ходе реакции из-за термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

Поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, или на межфазной границе.

Поликонденсацию в расплаве ведут без растворителей, нагревая мономеры при температуре на 10-20 °С выше температуры плавления (размягчения) полимеров (обычно 200-400 °С). Процесс начинается в среде инертного газа и заканчивается в вакууме.

При поликонденсации в растворе используют растворитель, который также может служить абсорбентом низкомолекулярного продукта.

Межфазная поликонденсация происходит на границе раздела фаз газ - раствор или двух несмешивающихся жидкостей и обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поли-ε-капроамид, полигексаметиленадипинамид (найлон), полиуретаны, смолы (фенолоформальдегидные, мочевиноформальдегидные) и др.

Таким образом, полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. Полимеризация протекает по цепному механизму. При поликонденсации образуются как полимеры, так и низкомолекулярные продукты.

5.2. Строение полимеров

Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

Линейные полимеры это полимеры, которые построены из длинных цепей одномерных элементов, т. е. атомы углеродов расположены друг за другом и вытянуты в линию. Они образуются

при полимеризации мономеров или линейной поликонденсации.

Разветвленные полимеры это полимеры, которые имеют боковые разветвления. Они могут образовываться как при полимеризации, так и при поликонденсации. Разветвление полимеров при полимеризации может быть вызвано передачей цепи на макромолекулу, росте боковых цепей за счет сополимеризации и другими причинами. Разветвленные полимеры образуются при поликонденсации многофункциональных соединений, а также в результате прививки к макромолекулам боковых цепей. Прививки проводят либо путем взаимодействия полимеров с олигомерами или мономерами, или путем физического воздействия (например, γ -облучения) на смесь полимеров и мономеров.

Сетчатые полимеры это полимеры, представляющие собой трехмерную сетку. Они образуются в результате сшивки цепей при вулканизации, образовании термореактивных смол и т.д. Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

Линейные и разветвленные макромолекулы из-за способности атомов и групп вращаться вокруг одинаковых связей постоянно изменяют свою пространственную форму (имеют много конформационных структур). Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, которые могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно высокоэластическое состояние, т.е. способность к обратимой деформации под действием относительно небольших внешних сил. Они также обладают термопластическими свойствами, т.е. способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без химических превращений. При разветвлении полимеров эластические и термопластические свойства становятся менее выраженными. При образовании сетчатой структуры термопластичность теряется. По мере уменьшения длины цепей в ячейках сеток утрачивается и эластичность полимеров, например при переходе от каучука к эбониту.

Линейные макромолекулы могут иметь **регулярную** и **нерегулярную структуру**. В полимерах регулярной структуры отдельные звенья расположены в пространстве в определенном порядке. Полимеры регулярной структуры получили название **стереорегулярных**. Полимеры, у которых отдельные звенья расположены в пространстве бессистемно, имеют **нерегулярную структуру**.

Стереорегулярные полимеры обычно получают методом ионной поляризации с использованием комплексных катализаторов (например, натуральный каучук, полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен). Стереорегулярность структуры изменяет тепловые и механические свойства полимеров.

Все полимеры можно разделить на те, которые имеют **кристаллическую структуру** и те, которые имеют **аморфную структуру**.

Способностью кристаллизоваться обладают лишь стереорегулярные полимеры. Благодаря регулярной структуре и гибкости макромолекулы могут сближаться друг с другом на достаточно близкое расстояние, чтобы между ними возникли эффективные межмолекулярные взаимодействия и даже водородные связи, которые приводят к упорядочению структуры. Процесс кристаллизации полимера протекает через несколько стадий: сначала образуются **пачки** – ассоциаты упорядоченно расположенных молекул; из пачек образуются фибриллы и сферолиты; а из них – единичные кристаллы. **Фибриллы** представляют собой агрегат пачек продолговатой формы, а **сферолиты** – игольчатые образования, радиально расходящиеся из одного центра. Кристаллические полимеры состоят из большого числа кристаллов между которыми находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области) и характеризуются определенной **степенью кристалличности**. Например, степень кристалличности полиэтилена достигает 80 %. Кристаллическое строение имеют полиолефины, полиамиды, полиэферы, карбин и др. Некоторые полимеры образуют жидкие кристаллы.

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Для определения интервала температур каждого состояния изучают зависимость деформации от температуры.

При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии и ведет себя как упругое твердое тело. В этом состоянии отсутствует движение как всей молекулы, так и отдельных звеньев, а проявляются лишь колебания атомов около положения равновесия. **Температурой стеклования** называется температура при которой полимер переходит из стекообразного состояния в высокоэластическое состояние. Для большинства каучуков и резин (эластомеров) температура стеклования составляет $-70 \div -60$ °С, а пластиков или пластомеров - $20 \div +100$ °С.

При высокоэластическом состоянии, которое свойственно только высокомолекулярным соединениям, вещество способно к значительным обратимым деформациям. Это связано с подвижностью звеньев и соответственно гибкостью макромолекул. Перемещение звеньев происходит не мгновенно, т.е. характеризуются временем установления равновесия или временем релаксации. Высокоэластическое состояние полимеров проявляется от температуры стеклования до температуры текучести. Для большинства эластомеров температура текучести составляет $+100 \div +400$ °С, а пластмасс $+120 \div +200$ °С.

При температуре выше температуры текучести полимер переходит в вязкотекучее состояние. При температуре выше температуры полного размягчения (перехода полимера в жидкое состояние) происходит деструкция, разрушение полимера. Для большинства эластомеров температура размягчения составляет $+500 \div +800$ °С, а пластмасс $+250 \div +300$ °С.

Вещество в вязкотекучем состоянии под действием напряжения сдвига течет как вязкая жидкость, причем деформации полимера является необратимой (пластической). Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью как отдельных звеньев, так и всей

макромолекулы. При течении полимера происходит распрямление макромолекул и их сближение, приводящее к усилению межмолекулярного взаимодействия, в результате которого полимер становится жестким и течение его прекращается. Это явление, характерное только для аморфных полимеров получило название механического стеклования. Его используют при формировании волокон и пленок. В вязкотекучее состояние полимер может быть также переведен путем добавления растворителей или пластификаторов (эфиров фосфорной и фталевых кислот).

Свойства кристаллических и аморфных полимеров как химические, так и физические существенно различаются. Например, для кристаллических полимеров характерна строго определенная температура плавления, а для аморфных область температур размягчения (область постепенного перехода из твердого состояния в жидкое).

Таким образом, полимеры могут иметь линейную, разветвленную и сетчатую структуры и находится в аморфном или кристаллическом состоянии.

5.3. Свойства полимеров

Свойства полимеров условно можно разделить на химические и физические. И те, и другие свойства связаны с особенностями строения полимеров, способом их получения, природой вводимых в них веществ и методов переработки для получения конечного продукта.

Химические свойства полимеров зависят от состава, молекулярной массы и структуры полимеров. Химические превращения, приводящие к резкому изменению химического состава полимера могут быть двух видов: реакции элементарных звеньев полимерной цепи (полимераналогичные превращения) и макромолекулярные реакции.

Химические превращения, при которых происходит изменение химического состава без изменения степени полимеризации,

называют **полимераналогичными превращениями** или **реакциями элементарных звеньев полимерной цепи**. К таким реакциям относят внутримолекулярные химические превращения полимеров, а также реакции функциональных групп с низкомолекулярными веществами. При этом исходное и образующееся соединения называют полимераналогами. К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др. Примерами подобных реакций являются химические превращения некоторых природных полимеров, в частности, целлюлозы; каталитическое восстановление полистирола; синтез поливинилового спирта из поливинилацетата; гидрирование полиизопрена и т.д.

Если при химических превращениях полимеров изменяется степень сшивания полимеризации (а иногда и структура основной цепи полимера), то такие реакции называют **макромолекулярными**. Условно такие реакции делят на реакции соединения (сшивания), деструкции и реакции концевых групп.

Реакции **соединения (сшивания)** макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами приводят к образованию пространственных структур с одновременным увеличением молекулярной массы макромолекул. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп способствует повышению реакционной способности полимеров. По той же причине отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями. Примерами образования поперечных связей могут быть **вулканизация** и перевод линейных макромолекул термореактивных полимеров в сетчатые структуры. При вулканизации происходит взаимодействие каучука с вулканизирующим агентом, обычно с серой, с образованием резины (0,5-5 % серы) или эбонита (20 % и более серы).

Процессы **деструкции** это разрушение полимеров под действием химических реагентов, кислорода, света, теплоты,

механических воздействий и радиации в процессе их эксплуатации. Нередко деструкция вызывается одновременным воздействием нескольких факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются химические и физические свойства полимеров, в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения.

Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции макромолекул (в некоторых случаях процессы деструкции сопровождаются сшиванием отдельных участков макромолекул) называют **старением полимеров**. Для замедления старения (разрушения) в состав полимеров вводят стабилизаторы, чаще всего **антиоксиданты**, т.е. ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины). Стабилизация обычно обусловлена обрывом цепи при взаимодействии антиоксидантов со свободными радикалами, образующимися в процессе реакции окисления.

Особое место среди макромолекулярных реакций занимают реакции концевых групп полимеров. Однако вследствие их малого числа при большой молекулярной массе полимера эти реакции практически не оказывают особого влияния ни на состав и строение полимера, ни на степень его полимеризации.

К **физическим свойствам полимеров** относят набухание, механические и электрические свойства.

Строго говоря, при взаимодействии полимеров с растворителями происходит физико-химический процесс набухания. **Набухание** это самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя (низкомолекулярной жидкости), сопровождающийся увеличением массы и объема полимера. Процесс набухания может перейти в полное растворение, которое зависит от природы полимера и растворителя. При растворении возможно образование истинного раствора или коллоидного. Особенности обоих типов систем связаны с тем, что макромолекулы имеют большие размеры, а следовательно большую молекулярную массу.

Механические свойства полимеров зависят от элементного состава, молекулярной массы, структуры, степени сшивания и физического состояния макромолекул. Для полимеров характерны некоторые особенности, такие как высокоэластическое состояние в определенных условиях, механическое стеклование, способность термореактивных макромолекул образовывать жесткие сетчатые структуры. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Например, разрывная прочность кристаллического полиэтилена на 1,5-2,0 порядка выше, чем прочность аморфного полиэтилена. Удельная прочность на единицу площади сечения кристаллических полимеров соизмерима, а на единицу массы на порядок превышает прочность легированных сталей. Механическая прочность полимеров может быть также повышена путем добавления наполнителей, например сажи и мела, армированием волокнами, например стекловолокном. Для большинства полимеров определяют такие физические свойства как характеристическую вязкость, твердость, прочность при разрыве, относительное удлинение, эластичность по отскоку, разрушающее напряжение, пластичность, истираемость, кристалличность, температуру стеклования, текучести, размягчения или плавления и т.д.

Электрические свойства полимеров. Как и все вещества, полимеры подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники. Большинство полимеров относится к **диэлектрикам** (электрическая проводимость менее $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Однако их диэлектрические свойства лежат в широких пределах и зависят от состава и структуры макромолекул. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие у

макромолекул галогенных, гидроксидных, карбоксидных и других полярных групп ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие, как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе от стеклообразного к высокоэластическому и вязкотекучему состояниям возрастает удельная электрическая проводимость полимеров.

Полимерные диэлектрики широко применяются в электротехнике и радиотехнике как материалы различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков. Но необходимо помнить, что при некотором высоком напряжении внешнего электрического поля диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства.

Некоторые полимеры обладают *полупроводниковыми* свойствами (электрическая проводимость лежит в пределах $10^{-10} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Обычно это полимеры с системой сопряженных двойных связей. Полупроводниковые свойства таких полимеров обусловлены наличием нелокализованных π -электронов сопряженных двойных связей. Смесь некоторых полимеров, находящихся в аморфном состоянии, например, полиэтиленоксида $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ с солями металлов, например, LiClO_4 , обладает ионной проводимостью, поэтому такие твердые электролиты могут получить применение в аккумуляторах. Приемлемой ионной проводимостью обладают гелеобразные смеси полимера растворителя и соли.

Таким образом, физические и химические свойства полимеров зависят от их состава и структуры.

5.4. Применение полимеров

На основе полимеров получают волокна, пленки, резины, лаки,

клеи, пластмассы и композиционные материалы (композиты).

Волокна получают путем продавливания растворов или расплавов полимеров через тонкие отверстия (фильеры) в пластине с последующим затвердеванием. К волокнообразующим полимерам относятся полиамиды, полиакрилонитрилы и др.

Полимерные пленки получают из расплавов полимеров методом продавливания через фильеры с щелевидными отверстиями или методом нанесения растворов полимеров на движущуюся ленту или методом каландрования полимеров. Пленки используют в качестве электроизоляционного и упаковочного материала, основы магнитных лент и т.д.

Каландрование – обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Кроме полимеров лаки содержат вещества, повышающие пластичность (пластификаторы), растворимые красители, отвердители и др. Применяются для электроизоляционных покрытий, а также в качестве основы грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.

Клеи – композиции, способные соединять различные материалы вследствие образования прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой. Синтетические органические клеи состоят на основе мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. В состав композиции входят отвердители, наполнители, пластификаторы и др. Клеи подразделяются на термопластические, термореактивные и резиновые.

Термопластические клеи образуют связь с поверхностью в результате затвердевания при охлаждении от температуры текучести до комнатной температуры или испарения растворителя.

Термореактивные клеи образуют связь с поверхностью в результате отвердевания (образования поперечных сшивок),

резиновые клеи – в результате вулканизации.

Пластмассы – это материалы, содержащие полимер, который

при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации – в стеклообразном. Все пластмассы подразделяются на реактопласты и термопласты. При формировании **реактопластов** происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры. К реактопластам относятся материалы на основе фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. **Термопласты** способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное - при охлаждении. К термопластам относятся материалы на основе полиэтилена, политетрафторэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов и других полимеров.

Эластомеры это полимеры и композиты на их основе для которых температурный интервал температуры стеклования – температуры текучести достаточно широка и захватывает обычные температуры.

Кроме полимеров в состав пластмасс и эластомеров входят пластификаторы, красители и наполнители. Пластификаторы, например, диоктилфталат, дибутилсебагинат, хлорированный парафин, снижают температуру стеклования и повышают текучесть полимера. Антиоксиданты замедляют деструкцию полимеров. Наполнители улучшают физико-механические свойства полимеров. В качестве наполнителей применяют порошки (графит, сажа, мел, металл и т.д.), бумагу, ткань.

Армирующие волокна и кристаллы могут быть металлическими, полимерными, неорганическими (например, стеклянными, карбидными, нитридными, борными). Армирующие наполнители в значительной степени определяют механические, теплофизические и электрические свойства полимеров. Многие композиционные полимерные материалы по прочности не уступают металлам. Композиты на основе полимеров, армированных стекловолокном (стеклопластики), обладают высокой механической прочностью (прочностью при разрыве 1300-2500 МПа) и хорошими электроизоляционными свойствами.

Композиты на основе полимеров, армированных углеродными волокнами (углепластики), сочетают высокую прочность и вибропрочность с повышенной теплопроводностью и химической стойкостью. Боропластики (наполнители - борные волокна) имеют высокую прочность, твердость и низкую ползучесть.

Композиты на основе полимеров используются как конструкционные, электро- и теплоизоляционные, коррозионностойкие, антифрикционные материалы в автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, горнорудной промышленности, космической технике, химическом машиностроении и строительстве.

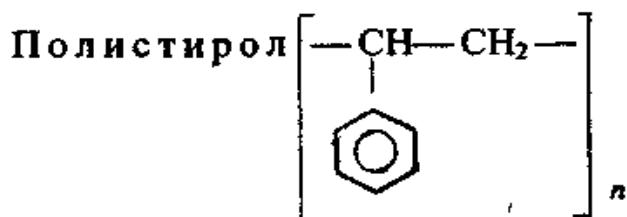
Редокситы. Широкое применение получили полимеры с окислительно-восстановительными свойствами – редокситы (с редоксгруппами или редоксиониты). Применение полимеров. В настоящее время широко применяется большое число различных полимеров, обладающие различными физическими и химическими свойствами.

Рассмотрим отдельные представители полимеров и композитов на их основе.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ – термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации при температуре до $320^{\circ}C$ и давлении 120-320 МПа (полиэтилен высокого давления) или при давлении до 5 МПа с использованием комплексных катализаторов (полиэтилен низкого давления). Полиэтилен низкого давлений имеет более высокие прочность, плотность, эластичность и температуру размягчения, чем полиэтилен высокого давления. Полиэтилен химически стоек во многих средах, но под действием окислителей стареет. Хороший диэлектрик, может эксплуатироваться в пределах температур от -20 до $+100^{\circ}C$. Облучение может повысить теплостойкость полимера. Из полиэтилена изготавливают трубы, электротехнические изделия, детали радиоаппаратуры, изоляционные пленки и оболочки кабелей (высокочастотных, телефонных, силовых), пленки, упаковочный материал, заменители

стеклотары.

Полипропилен $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$ — кристаллический термопласт, получаемый методом стереоспецифической полимеризации. Обладает более высокой термостойкостью (до 120-140 °С), чем полиэтилен. Имеет высокую механическую прочность, стойкость к многократным изгибам и истиранию, эластичен. Применяется для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков и др.



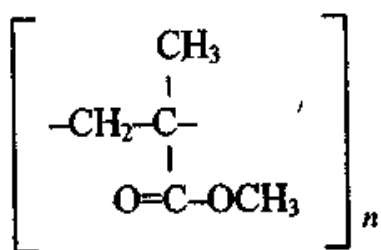
— термопласт, получаемый радикальной полимеризацией стирола. Полимер стоек к действию окислителей, но неустойчив к воздействию сильных кислот, он растворяется в ароматических растворителях, обладает высокой механической прочностью и диэлектрическими свойствами и используется как высококачественный электроизоляционный, а также конструкционный и декоративно-отделочный материал в приборостроении, электротехнике, радиотехнике, бытовой технике. Гибкий эластичный полистирол, получаемый вытяжкой в горячем состоянии, применяется для оболочек кабелей и проводов. На основе полистирола также выпускают пенопласта.

Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ — термопласт, изготавливаемый полимеризацией винилхлорида, стоек к воздействию кислот, щелочей и окислителей; растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране, ограничено — в бензоле и ацетоне; трудногорюч, механически прочен; диэлектрические свойства хуже, чем у полиэтилена. Применяется как изоляционный материал, который можно соединять сваркой. Из него изготавливают граммпластинки, плащи, трубы и др. предметы.

Политетрафторэтилен (фторопласт) $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ — термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации тетрафторэтилена. Обладает исключительной химической

стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям; прекрасный диэлектрик; имеет очень широкие температурные пределы эксплуатации (от -270 до $+260$ $^{\circ}\text{C}$). При 400 $^{\circ}\text{C}$ разлагается с выделением фтора, не смачивается водой. Фторопласт используется как химически стойкий конструкционный материал в химической промышленности. Как лучший диэлектрик применяется в условиях, когда требуется сочетание электроизоляционных свойств с химической стойкостью. Кроме того, его используют для нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

Полиметилметакрилат (плексиглаз)



— термопласт, получаемый
методом полимеризации

метилметакрилата. Механически прочен; стоек к действию кислот; атмосферостоек; растворяется в дихлорэтаноле, ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах; бесцветен и оптически прозрачен. Применяется в электротехнике, как конструкционный материал, а также как основа клеев.

Полиамиды — термопласты, содержащие в основной цепи амидогруппу $-\text{NHCO}-$, например поли-ε-капрон $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$, полигексаметиленадипинамид (наилон) $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_n$; полидодеканамида $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-]_n$ и др. Их получают как поликонденсацией, так и полимеризацией. Плотность полимеров $1,0 \div 1,3$ г/см³. Характеризуются высокой прочностью, износостойкостью, диэлектрическими свойствами; устойчивы в маслах, бензине, разбавленных кислотах и концентрированных щелочах. Применяются для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

Полиуретаны — термопласты, содержащие в основной цепи

группы $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$, а также эфирные, карбаматные и др. Получают взаимодействием изоциантов (соединений, содержащих одну или несколько NCO -групп) с полиспиртами, например с гликолями и глицерином. Устойчивы к действию разбавленных минеральных кислот и щелочей, масел и алифатических углеводородов. Выпускаются в виде пенополиуретанов (поролонов), эластомеров, входят в составы лаков, клеев, герметиков. Используются для тепло- и электроизоляции, в качестве фильтров и упаковочного материала, для изготовления обуви, искусственной кожи, резинотехнических изделий. Полиэфиры – полимеры с общей формулой $\text{HO}[-\text{R}-\text{O}-]_n\text{H}$ или $[-\text{OC}-\text{R}-\text{COO}-\text{R}'-\text{O}-]_n$. Получают либо полимеризацией циклических оксидов, например этиленоксида, лактонов (сложных эфиров оксикислот), либо поликонденсацией гликолей, диэфиров и других соединений. Алифатические полиэфиры устойчивы к действию растворов щелочей, ароматические – также к действию растворов минеральных кислот и солей. Применяются в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей и др.

Синтетические каучуки (эластомеры) получают эмульсионной или стереоспецифической полимеризацией. При вулканизации превращаются в резину, для которой характерна высокая эластичность. Промышленность выпускает большое число различных синтетических каучуков (СК), свойства которых зависят от типа мономеров. Многие каучуки получают совместной полимеризацией двух и более мономеров. Различают СК общего и специального назначения. К СК общего назначения относят бутадиеновый $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ и бутадиенстирольный $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$. Резины на их основе используются в изделиях массового назначения (шины, защитные оболочки кабелей и проводов, ленты и т.д.). Из этих каучуков также получают эбонит, широко используемый в электротехнике. Резины, получаемые из СК специального назначения, кроме эластичности характеризуются некоторыми специальными свойствами, например

бензо- и маслостойкостью (бутадиеннитрильный СК $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CH(CN)-]_n$), бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью (хлоропреновый СК $[-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-]_n$), износостойкостью (полиуретановый и др.), тепло-, свето-, озоностойкостью (бутилкаучук) $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n-[-CH_2C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$. К наиболее применяемым относятся бутадиенстирольный (более 40 %), бутадиеновый (13 %), изопреновый (7 %), хлоропреновый (5 %) каучуки и бутилкаучук (5 %). Основная доля каучуков. (60-70 %) идет на производство шин, около 4 % - на изготовление обуви

Кремнийорганические полимеры (силиконы) – содержат атомы кремния в элементарных звеньях макромолекул. Большой вклад в разработку кремнийорганических полимеров внес российский ученый К.А.Андрианов. Характерной особенностью этих полимеров является высокая тепло- и морозостойкость, эластичность; они не стойки к воздействию щелочей и растворяются во многих ароматических и алифатических растворителях. Кремнийорганические полимеры используются для получения лаков, клеев, пластмасс и резины. Кремнийорганические каучуки $[-Si(R_2)-O-]_n$, например диметилсилоксановый и метилвинилсилоксановый имеют плотность 0,96-0,98 г/см³, температуру стеклования 130 °С. Растворимы в углеводородах, галогеноуглеводородах, эфирах. Вулканизируются с помощью органических пероксидов. Резины могут эксплуатироваться при температуре от -90 до +300 °С, обладают атмосферостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами. Применяются для изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов и т.д.

Феноло- и аминокформальдегидные смолы получают поликонденсацией формальдегида с фенолом или аминами. Это термореактивные полимеры, у которых в результате образования поперечных связей образуется сетчатая пространственная структура, которую невозможно превратить в линейную структуру, т.е. процесс идет необратимо. Их используют как основу клеев,

лаков, ионитов, пластмасс.

Пластмассы на основе фенолоформальдегидных смол получили название **фенопластов**, на основе мочевино-формальдегидных смол – **аминопластов**. Наполнителями фенопластов и аминопластов служит бумага или картон (гетинакс), ткань (текстолит), древесина, кварцевая и слюдяная мука и др. Фенопласты стойки к действию воды, растворов кислот, солей и оснований, органических растворителей, трудногорючи, атмосферостойки и являются хорошими диэлектриками. Используются в производстве печатных плат, корпусов электро- и радиотехнических изделий, фольгированных диэлектриков.

Аминопласты характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, устойчивы к действию света и УФ-лучей, трудногорючи, стойки к действию слабых кислот и оснований и многих растворителей. Они могут быть окрашены в любые цвета. Применяются для изготовления электротехнических изделий (корпусов приборов и аппаратов, выключателей, плафонов, тепло- и звукоизоляционных материалов и др.).

В настоящее время около $1/3$ всех пластмасс применяется в электротехнике, электронике и машиностроении, $1/4$ – в строительстве и примерно $1/5$ – для упаковки. Растущий интерес к полимерам можно показать на примере автомобилестроения. Многие специалисты оценивают уровень совершенства автомобиля по доле использования в нем полимеров. Например, масса полимерных материалов возросла от 32 кг у ВАЗ-2101 до 76 кг у ВАЗ-2108. За рубежом средняя масса пластмасс составляет $75 \div 120$ кг на автомашину.

Таким образом, полимеры находят чрезвычайно широкое применение в виде пластмасс и композитов, волокон, клеев и лаков, причем масштабы и области их использования постоянно возрастают.

5.5. Получение, применение и утилизация полимеров, загрязнение окружающей среды

В настоящее время полимерные продукты играют большую роль в промышленности и жизни человека. Для получения полимеров применяют методы полимеризации и поликонденсации, подробно рассмотренные выше.

После использования полимерные промышленные и бытовые отходы попадают в мусорные отвалы, как быть и что делать с полимерным мусором становится глобальной экологической проблемой, от решения которой в значительной степени зависит экологическая ситуация в мире.

Товары из полимерных материалов используются в промышленности и быту. Универсальность приводит к тому, что полимерные отходы становятся атрибутом индустриализации и благоустройства жизни.

Следом встает вопрос утилизации таких отходов. Проблема накопления полимерных отходов из технической переросла в экологическую. Не замечать ее уже не получается. Оставить все, как есть, значит переложить груз на плечи будущих поколений.

Отходы полимеров в нашей стране редко используют для вторичной переработки. Их захоранивают, реже утилизируют.

В соответствии с ФККО (федеральным классификационным каталогом отходов) полимерные отходы относятся к 5 классу опасности. Это мусор, с которым мы постоянно сталкиваемся в обычных условиях, он не представляет угрозы жизни и здоровью.

Полимеры применяются в следующих отраслях:

- машиностроение;
- автомобилестроение;
- самолетостроение;
- судостроение;
- сельское хозяйство;
- текстильная промышленность;
- медицина;
- и многие др.

Почти 40% всего пластика используется в качестве упаковочных материалов. Это потенциальные отходы полимеров, которые рано или поздно окажутся на свалке.

Виды полимерных отходов. Изделия из высокомолекулярных продуктов (полимеров) прочны, легки, долговечны, универсальны, незаменимы при современных технологиях производства.

Но они имеют свой срок эксплуатации, выходят из строя, подлежат дальнейшей утилизации или переработке.

Полимерные отходы по происхождению:

Вид отходов	Описание	Примеры
Технологические	Образуются при производстве пластмассы или переработке из одного вида в другой. Используются вторично, для чего необходимо специальное оборудование.	Гранулят, низкомолекулярный полимер
Производственные	Отходы с истекшим сроком годности или выполнившие назначение. Это использованная упаковка, плотная и мягкая тара. Нетоксичные, перерабатываемые.	Трубы, литники, куски, некондиция, брак
Бытовые	Тара и иной полимерный бытовой мусор, изделия с истекшим сроком годности, вышедшие из употребления.	Пластиковые бутылки, канистры, баночки, полиэтиленовые пакеты

Для переработки важна и другая классификация полимеров:

• **Термопластичные.** Они плавятся, становятся вязкими, переходят в жидкое состояние. Это полиэтилен, полипропилен и др.

• **Ректопластичные.** Не переходят в вязкое, тягучее или жидкое состояние.

Термопластичные соединения подходят для вторичной переработки.

Старение полимеров. В ходе эксплуатации изделия из полимеров подвергаются воздействию физико-химических факторов:

- температура;
- освещение;
- влага;
- воздух;
- ветер;
- механические нагрузки;
- химические реагенты;
- радиация и др.

В результате изменяется молекулярная структура вещества. Процесс называется «старением». Старение выражается в виде:

Тип	Суть процесса	Влияние на характеристики материала
Деструкция	Разрыв молекулярных связей	Потеря эластичности, прочности; хрупкость, жесткость, изменение цвета и структуры.
Структурирование	Сращивание молекулярных цепей	

Итогом старения полимеров становится потеря эксплуатационных качеств товара.

Структура полимерных отходов, получаемых из ТБО. Доля отходов, образовавшихся в быту, составляет 60%.

Количество полимеров в объеме твердых бытовых отходов:

Название	Сокращенное	Содержание в отходах	Пригодно к переработке
Полиэтилен	ПЭ	34%	20%
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ	20,4%	15%
Комбинированные материалы (в составе бумага, картон)		17%	–
Поливинилхлорид	ПВХ	13,6%	10%
Полистирол	ПС	7,6%	12%
Полипропилен	ПП	7,4%	17%

Вопрос утилизации таких отходов перерос в экологическую проблему. Общество идет по пути организации раздельного сбора мусора, рециклинга отходов, ликвидации несанкционированных свалок.

Утилизация полимерных отходов. От пластиковых отходов избавляются тремя способами:

1. Захоронение.
2. Утилизация.
3. Переработка.

Захоронение отходов в том виде, в каком они есть, это не решение вопроса, а его отсрочка или бомба замедленного действия, потому что полимеры очень медленно разлагаются. Требуются все большие земельные площади для организации полигонов захоронения.

Утилизация полимеров отчасти решает проблему, но она более гуманна по отношению к физическому засорению окружающей среды.

Утилизацию проводят путем:

- **Сжигания.** Метод быстрый, не требующий предварительной сортировки и подготовки. При горении пластик выделяет токсичные вещества и газы, которые создают парниковый эффект,

провоцируют увеличение озоновых дыр.

• *Пиролиза.* В условиях высокой температуры без доступа кислорода получают газ, жидкие и твердые остатки. Газ используется как топливо, жидкие в качестве теплоносителя, твердые – как сырье в промышленных целях.

Оба эти способа экологически неэффективны, так как сопровождаются выбросом вредных веществ в атмосферу и загрязняют ее.

Переработка. Вторичное использование имеющихся полимерных отходов даст тысячи тонн сырья. При этом потребуются значительные экономические и энергетические затраты.

Проблема переработки полимерных отходов. Влияние полимерных отходов на окружающую среду вызывает серьезное беспокойство. Они представляют общественную угрозу и являются экологической проблемой.

ПЭТ обладает устойчивостью к воздействию окружающей среды и не разлагается в естественных условиях. Сжигание сопровождается выбросом в атмосферу токсичных газов, таких как синтетический яд диоксин.

Процесс переработки и уничтожения пластмассы самый дорогой. Он в 3 раза дороже переработки бытовых отходов и в 8 раз – промышленных. Каждый вид полимеров требует специальной переработки.

Большинство упаковок производится по особым, смешанным технологиям (состоит из нескольких видов полимеров, включают бумагу, фольгу, картон). Чтобы их переработать, требуется особый подход. Такая тара не горит даже в мусоросжигающих печах.

Виды вторичной переработки полимерных отходов. Перспективным является рециклинг полимерных отходов. Самые распространенные способы основаны на физико-химических процессах:

• *Гидролиз.* Воздействие кислоты, высокой температуры, катализаторов. Широко применяется за рубежом.

• *Гликолиз.* Применение специальных спиртов, температурного

режима и катализатора.

• *Метанолиз.* Возможен в специальных печах с заданной температурой и давлением.

• *Пиролиз.* Разложение при высоких температурах без доступа кислорода. Ни один из этих методов в России не востребован из-за высокой себестоимости и отсутствия квалифицированных кадров. Самый распространенный вид переработки полимерных отходов механический – простое измельчение вторичного сырья.

Основные этапы переработки. После окончания сбора и сортировки полимерных отходов на перерабатывающих предприятиях они проходят несколько этапов:

Виды переработки	Плюсы	Минусы
Сортировка	Начальный этап разделения пластиковых отходов по цвету, форме, габаритам, типу пластика. Удаление посторонних примесей, некондиционного мусора	Невозможность автоматизации процесса, низкоквалифицированный ручной труд.
Измельчение	Первая обязательная ступень переработки всех пластиковых отходов. От нее зависит дальнейшая технология и использование вторичного сырья.	<ul style="list-style-type: none"> • Необходимость сортировки пластика. • Невозможность использовать крупногабаритный пластик на стандартном оборудовании без предварительной резки на куски. • Рыхлый пластик перед измельчением нужно прессовать, уплотнять. • Высокие энергозатраты.
Сепарация	Отделение измельченных частиц пластика от вкраплений металла при помощи	Для магнитных и цветных металлов нужны разные технологии.

	магнитного поля и сепарации.	
Промывка	Очищение от пыли, механических и химических загрязнений с использованием моющих поверхностно-активных веществ (ПАВ), химических растворителей.	Необходимость анализа характера и степени загрязнения исходного сырья. Плохая или неправильная очистка влияет на качество и внешний вид продуктов вторичной переработки.
Грануляция	Уплотнение, переплавка в гранулы, удобные в транспортировке и дальнейшей переработке.	Усреднение характеристик товара.

Оборудование для завода по переработке пластиковых отходов состоит из:

- линии мойки;
- дробильной;
- шредера;
- экструдера для пластификации и формовки;
- агломератора для полиэтиленовых пленок;
- гранулятора;
- транспортеров;
- смесителей и дозаторов.

В зависимости от состава предполагаемых отходов полимеров и конечного продукта комплектация отличается. Модульное оборудование предполагает индивидуальную сборку.

Куда сдать на переработку? Если в городе организован отдельный сбор мусора, и люди выбрасывают пластик в предназначенные контейнеры, это равносильно тому, что они сдают отходы на переработку.

Мусороперерабатывающие предприятия проводят закупку отходов полимеров у компаний и частных лиц. В крупных городах

в гипермаркетах оборудованы контейнеры для сбора использованных пластиковых бутылок.

Какая продукция пригодна для переработки? Действующие в России предприятия по переработке полимерных отходов принимают:

- пластиковую посуду, бутылки;
- упаковку из полимеров;
- пленку и полиэтилен;
- пластмассу.

Не пригодно для рециклинга сырье со смешанным составом и полимеры низкой плотности, такие как пенопласт.

Сбор и сортировка полимерных отходов. За рубежом накоплен большой опыт по сбору и сортировке отходов. Успехов в утилизации пластика добились Германия, США и Канада.

В России сбор бывшей в употреблении пластмассы ведут единичные предприятия. С 1 января 2019 года в стране началась «Мусорная реформа», один из пунктов которой – отдельный бор мусора и сортировка отходов.

Использование продуктов переработки полимеров. При переработке полимеров получают вещества в разном агрегатном состоянии. Пиролизный газ используют как топливо. Жидкие компоненты служат теплоносителем. Твердые фракции применяются в промышленности и строительстве.

После переработки получают:

- масла;
- воск;
- твердое топливо;
- газообразное горючее;
- бензин.

Сырьевые гранулы вторичной переработки используют во многих отраслях: от пластиковой тары до текстильного волокна и искусственных газонов.

Из полиэтиленрефталата получают подкладочный материал-утеплитель для одежды. Полиэтилен применяется при литье пластиковых труб, изготовлении канистр, пленочных материалов.

Полипропилен используют в машиностроении. Компании с мировым именем, такие как Рено, Фиат используют старые автомобильные бамперы для производства деталей, автомобильных ковриков.

Стоимость продуктов переработки полимеров. Отходы полимеров на рынке вторсырья почти ничего не стоят. Они минимум в 10 раз дешевле исходного сырья. После переработки ценность возрастает, и они уже втрое дешевле первичного.

Покупная цена на использованный пластик рассчитывается индивидуально и зависит от типа полимеров, объемов сырья, состояния, загрязнения, необходимости сортировки. Цена начинается от 5-10 руб. за кг.

Готовые гранулы имеют широкий ценовой диапазон с учетом технологий переработки и региона – от 10 до 50 руб. за кг. и выше.

Сбор и переработка отходов как бизнес в России переживает стадию становления. Данная ниша в рыночной экономике пока не заполнена. Тот, кто думает о вложении средств, может на полном основании рассматривать мусор, как выгодное коммерческое предложение для бизнеса.

Таким образом, отходы полимеров превратились в серьезный источник загрязнения окружающей среды и большинство стран резко интенсифицировали работы по созданию эффективных процессов утилизации или обезвреживания этих отходов.

5.6. Вопросы техносферной безопасности и экологии химической промышленности

Химическая промышленность является отраслью промышленности, объединяющей предприятия по производству продукции из углеводородного, минерального и другого сырья путем его химической переработки. Она по праву относится к группе центральных отраслей современной мировой экономики. Основная задача химической промышленности – превращение различных видов сырья (нефти, природного газа, угля, руд,

минералов, других полезных ископаемых) в разнообразные материалы и продукты. Следует ясно отдавать себе отчет в том, что это возможно только с использованием воды и атмосферного воздуха.

Химическое производство является научно-технической и материальной базой химизации промышленности, сельского хозяйства и транспорта, оно играет важную роль в развитии производительных сил страны. В рамках химической промышленности объединено множество предприятий, на которых преобладают химические методы переработки сырья и материалов. В основе их производственного процесса чаще всего лежит преобразование молекулярной структуры вещества. Интересно отметить, что нефтехимическая промышленность, хотя по сути и является разновидностью химической, с учетом своей важности во всех справочниках фигурирует с ней на равных.

В структуре современной химической и нефтехимической промышленности России можно выделить следующие отрасли и подотрасли:

а) отрасли химической промышленности:

- основная химическая (производство неорганических кислот, минеральных солей, щелочей, минеральных удобрений, химических кормовых средств, хлора, аммиака и др.);
- горно-химическая (добыча и обогащение химического минерального сырья – фосфоритов, апатитов, калийных солей и др.);
- производство синтетических красителей (выработка органических красителей, полупродуктов, синтетических дубителей);
- производство синтетических смол и пластических масс, а также изделий из них;
- производство искусственных и синтетических волокон и нитей;
- производство химических реактивов, особо чистых веществ и катализаторов;

- лакокрасочная (получение белил, красок, лаков, эмалей, нитроэмалей и т.п.);
- химико-фармацевтическая (производство лекарственных веществ и препаратов);
 - производство химических средств защиты растений;
 - производство товаров бытовой химии;
- б) отрасли нефтехимической промышленности:
 - производство продуктов основного органического синтеза, включая нефтепродукты и технический углерод;
 - производство синтетического каучука;
 - резиноасбестовая (производство резинотехнических, асбестовых изделий).

Кроме того, некоторая часть химической продукции вырабатывается в прочих отраслях промышленности, для которых эта продукция не является основной – коксохимической промышленности, цветной металлургии, целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей (лесохимия) и других. С учетом особенностей технологического процесса к химической промышленности можно отнести и ряд производств промышленности строительных материалов (цемента и других вяжущих, керамики, фарфора, стекла), а также предприятия пищевой и микробиологической промышленности (производство аминокислот, витаминов, антибиотиков и др.).

Важнейшим задачей химической промышленности является создание материалов с заранее заданными свойствами, обладающими необходимыми прочностными, антикоррозийными и диэлектрическими свойствами, способностью работать в экстремальных условиях. Применение новых материалов является предпосылкой значительного улучшения качества продукции, снижает ее стоимостные показатели и обеспечивает конкурентные преимущества на рынке.

Исключительно важна роль химизации для повышения эффективности современного интенсивного сельского хозяйства, поскольку основная часть прироста урожайности достигается за

счет применения минеральных удобрений, химических средств защиты растений. В некоторых отраслях промышленности (микроэлектронике, приборостроении, атомной и ракетной технике) химические продукты оказываются совершенно незаменимыми.

В то же время необходимо отметить, что главными проблемами отечественной химической промышленности являются:

- архаичная структура (перекос в сторону основной химии);
- слабое внедрение инновационных технологий;
- относительно низкое качество продукции, которое обуславливает ее неконкурентоспособность на мировом рынке;
- экологическая опасность многих производств.

Среди предприятий химической промышленности, представляющих опасность для природной среды и здоровья человека, в первую очередь следует отметить нефтеперерабатывающие заводы, предприятия основной химии и химии полимеров. В этой связи для решения экологических проблем, связанных с химической промышленностью, необходим комплексный подход, включающий:

- совершенствование технологий;
- строительство современных высокоэффективных очистных сооружений;
- введение безотходных технологий производства;
- вывод производств за черту крупных городов.

С точки зрения валовых показателей химическая промышленность не является главным поставщиком загрязнений окружающей среды, однако для нее характерны выбросы и сбросы, содержащие наиболее опасные для природной среды вещества. При этом под *опасными веществами* понимаются не только вещества, обладающие токсичностью по отношению к человеку, животным и растениям, но и вещества с повышенной взрыво-пожароопасностью, коррозионно-активные и другие химически активные вещества.

Загрязнение атмосферного воздуха. Предприятия химической

промышленности являются источниками выбросов в окружающую среду многокомпонентных смесей загрязняющих веществ всех классов опасности. Эти источники представлены как организованными технологическими и вентиляционными выбросами, так и открытыми площадками с размещенным на них оборудованием (площадными источниками). С учетом огромного разнообразия предприятий химической промышленности, видов выпускаемой ими продукции, очевидно, что номенклатура загрязняющих веществ, выбрасываемых ими в атмосферу, пожалуй, самая широкая среди всех отраслей промышленности.

Все примеси атмосферного воздуха принято делить на две группы:

а) основные (к каковым относятся оксиды азота, оксид углерода, сернистый ангидрид и взвешенные вещества) – это вещества, имеющие глобальное распространение;

б) специфические – присутствующие в атмосфере локально, что связано с поступлением их в атмосферу от какого-то конкретного объекта или группы объектов.

Особенно велико разнообразие специфических загрязняющих веществ, обусловленных выбросами химических предприятий, перечень таковых содержит более 850 наименований. Следует отметить преобладание среди них веществ раздражающего, нейротоксического, канцерогенного действия, а также вызывающих отдаленные последствия у потомства. Особенно неблагоприятная экологическая ситуация складывается в тех городских поселениях, где крупные предприятия химической промышленности расположены на территории города. Однако в некоторых случаях, даже если они вынесены за пределы городской черты, отмечается создаваемое ими сверхнормативное загрязнение атмосферного воздуха. Согласно данным лабораторных наблюдений за качеством атмосферного воздуха, проводимых лабораториями Роспотребнадзора, концентрации специфических примесей иногда превышают ПДК на расстоянии до 10 км от предприятия.

По данным государственной статистической отчетности,

совокупные валовые выбросы в атмосферу загрязняющих веществ предприятий химической и нефтехимической промышленности ежегодно составляют около 400 тыс. т. Однако к этой величине следует относиться критично, поскольку она не включает многотоннажные выбросы неорганизованных источников, таких как испарения полигонов промышленных отходов и отстойников (главным образом это относится к предприятиям хлорной, содовой промышленности и предприятиям промышленности тяжелого органического синтеза).

К приоритетным специфическим загрязняющим веществам, содержащимся в выбросах предприятий химической промышленности, относятся: бензол, ксилол, толуол, меркаптан, 1,3-бутадиен, акролеин, анилин, ацетальдегид, ацетон, бензин, бутилацетат, дихлорэтан, кислота серная, кислота соляная, нафталин, этилацетат. Согласно данным социально-гигиенического мониторинга, проводимого органами Роспотребнадзора, всего по России в зонах влияния выбросов предприятий химической индустрии, для которых характерно сверхнормативное загрязнение атмосферного воздуха, проживает около 10 млн чел.

Загрязнение гидросферы. По удельным показателям использования воды химическая и нефтехимическая промышленность опережает черную и цветную металлургию, уступая лишь электроэнергетике. При этом значительная часть воды используется в технологических процессах, что приводит к ее загрязнению. Более половины потребления воды приходится на производство минеральных удобрений, почти все остальное потребляют предприятия по производству хлора, кальцинированной соды и органических соединений.

Более половины сточных вод отрасли сбрасывается в водоприемники недостаточно очищенными, что является нарушением природоохранного законодательства. Превышение допустимых концентраций азота в сточных водах (в основном в виде нитратов) остается общей проблемой для производителей удобрений, поскольку российские значения ПДК по соединениям

азота довольно жесткие. Со сточными водами, как правило, сбрасывается и значительное количество соединений фосфора. Объем сброса сточных вод в бассейне Волги, например, составляет 37% от общего объема сброса сточных вод на территории России, при этом только пять предприятий отрасли имеют очистные сооружения, полностью обеспечивающие очистку промышленных стоков.

Образование твердых отходов, загрязнение почв. Ежегодно на предприятиях химической отрасли образуется около 15,0 млн тонн производственных отходов первого – четвертого класса опасности, из которых обезвреживается только порядка 20 %. Учитывая широчайший спектр вырабатываемых на предприятиях отрасли материалов, легко представить столь же широкую номенклатуру образующихся при этом отходов.

Часто эти производственные отходы представляют собой многокомпонентные смеси, поэтому определение их класса опасности является нерядовой задачей. Типичными видами отходов первого и второго классов являются ртуть и ее соединения, третьего класса – нефтешламы, лигнин и др., четвертого – фосфогипс, пиритные огарки и т.п.

Образование, накопление и переработка твердых производственных отходов является одной из острейших проблем российской химической отрасли. При этом следует отметить, что в последние годы количество предложений по переработке производственных отходов быстро возрастает, в том числе отходов химических производств.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое полимеры? Их виды.
2. Что такое мономер, олигомер?
3. В чем заключается метод получения полимеров полимеризацией? Привести примеры.
4. В чем заключается метод получения полимеров

поликонденсацией? Привести примеры.

5. В чем заключается радикальная полимеризация?
6. В чем заключается ионная полимеризация?
7. В чем заключается полимеризация в массе (блоке)?
8. В чем заключается эмульсионная полимеризация?
9. В чем заключается суспензионная полимеризация?
10. В чем заключается газовая полимеризация?
11. В чем заключается поликонденсация в расплаве?
12. В чем заключается поликонденсация в растворе?
13. В чем заключается поликонденсация на межфазной границе?
14. Какова форма и структура макромолекул полимеров?
15. Чем характеризуется кристаллическое состояние полимеров?
16. Каковы особенности физического состояния аморфных полимеров?
17. Каковы химические свойства полимеров?
18. Каковы физические свойства полимеров?
19. Какие материалы получают на основе полимеров?
20. Каково применение полимеров в различных отраслях промышленности?

Тесты

ВАРИАНТ 1

1. Закончите формулировку: эластомеры это
 - А. кристаллические термопласты, получаемые методом стереоспецифической полимеризации.
 - В. материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации - в стеклообразном.
 - С. полимеры и композиты на их основе, для которых температурный интервал температуры стеклования - температуры текучести достаточно широк и захватывает обычные температуры.
 - Д. растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях.

2. Гомополимеризацию проводят, используя
- А. один вид мономера. В. два вида мономера.
 - С. два и более видов мономера. Д. несколько видов мономера.
3. Полимеризация
- А. самопроизвольный эндотермический процесс.
 - В. самопроизвольный экзотермический процесс.
 - С. несамопроизвольный эндотермический процесс.
 - Д. несамопроизвольный экзотермический процесс.
4. Для замедления старения полимеров вводят
- А. ПАВ. В. антиоксиданты. С. окислители. Д. восстановители.
5. Полипропилен применяют
- А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.
 - В. для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков.
 - С. как пенопласт, конструкционных и декоративно-отделочных материалов.
 - Д. как диэлектрик, упаковочный материал, заменитель стеклотары.

ВАРИАНТ 2

1. Закончите формулировку: пластмассы это
- А. кристаллические термопласты, получаемые методом стереоспецифической полимеризации.
 - В. материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации - в стеклообразном.
 - С. полимеры и композиты на их основе, для которых температурный интервал температуры стеклования – температуры текучести достаточно широк и захватывает обычные температуры.
 - Д. растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях.
2. Сополимеризацию проводят, используя
- А. один вид мономера. В. два вида мономера.
 - С. два и более видов мономера. Д. несколько видов мономера.

3. Поливинилхлорид получают методом
- А. поликонденсации. В. радикальной полимеризации.
 - С. катионной полимеризации. Д. анионной полимеризации.
4. Полимераналогичные превращения приводят к изменению
- А. химического состава с изменением степени полимеризации.
 - В. степени сшивания полимера, а иногда и структуры основной цепи полимера.
 - С. химического состава без изменения степени полимеризации.
 - Д. физической структуры полимера.
5. Полиэтилен применяют
- А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.
 - В. для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков.
 - С. как пенопласт, конструкционных и декоративно-отделочных материалов.
 - Д. как диэлектрик, упаковочный материал, заменитель стеклотары.

ВАРИАНТ 3

1. Закончите формулировку: редоксиды это
- А. кристаллические термопласты, получаемые методом стереоспецифической полимеризации.
 - В. полимеры с окислительно-восстановительными свойствами.
 - С. полимеры и композиты на их основе, для которых температурный интервал температуры стеклования - температуры текучести достаточно широк и захватывает обычные температуры.
 - Д. растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях.
2. Поликонденсацию проводят в
- А. массе, растворе, эмульсии.
 - В. массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе.
 - С. расплаве, в растворе или на межфазной границе.
 - Д. газовой фазе или на межфазной границе.
3. Линейные полимеры

- А. представляют собой трехмерную сетку.
 - В. построены из длинных цепей одномерных элементов.
 - С. имеют боковые разветвления.
 - Д. представляют собой двухмерную сетку.
4. Деструкция приводит к
- А. сшиванию полимеров под действием химических реагентов.
 - В. образованию растворов полимеров.
 - С. увеличению молекулярной массы макромолекул.
 - Д. разрушению полимеров под действием химических реагентов.
5. Полиамиды применяют
- А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.
 - В. для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков.
 - С. как пенопласт, конструкционных и декоративно-отделочных материалов.
 - Д. как диэлектрик, упаковочный материал, заменитель стеклотары.

ВАРИАНТ 4

1. Закончите формулировку: лаки это
- А. кристаллические термопласты, получаемые методом стереоспецифической полимеризации.
 - В. материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации - в стеклообразном.
 - С. полимеры и композиты на их основе, для которых температурный интервал температуры стеклования – температуры текучести достаточно широк и захватывает обычные температуры.
 - Д. растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях.
2. Виды полимеризации:
- А. радикальная и в массе. В. радикальная и ионная.
 - С. катионная и анионная. Д. анионная и радикальная.
3. Кристаллическое строение имеют полимеры

А. нерегулярной структуры. В. в стеклообразном состоянии.
С. в вязкотекучем состоянии. Д. стереорегулярной структуры.

4. Набухание это

А. физический процесс. В. химический процесс.
С. физико-химический процесс. Д. необратимый процесс.

5. Полистирол применяют

А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

В. для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков.

С. как пенопласт, конструкционных и декоративно-отделочных материалов.

Д. как диэлектрик, упаковочный материал, заменитель стеклотары.

ВАРИАНТ 5

1. Закончите формулировку: клеи это

А. кристаллические термопласты, получаемые методом стереоспецифической полимеризации.

В. материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации - в стеклообразном.

С. композиции, способные соединять различные материалы вследствие образования прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой.

Д. растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях.

2. В качестве мономеров при полимеризации применяют соединения

А. только с кратными связями. В. с одинарными связями.

С. только с циклическими группами.

Д. с кратными связями или с циклическими группами.

3. Разветвленные полимеры

А. представляют собой трехмерную сетку.

В. построены из длинных цепей одномерных элементов.

- С. имеют боковые разветвления.
Д. представляют собой двухмерную сетку.
4. Вулканизация приводит к
- А. сшиванию полимеров под действием химических реагентов.
В. образованию растворов полимеров.
С. уменьшению молекулярной массы макромолекул.
Д. разрушению полимеров под действием химических реагентов.
5. Поливинилхлорид применяют
- А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.
В. для изготовления труб, грампластинок, плащей.
С. в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей.
Д. для производства резины.

ВАРИАНТ 6

1. Закончите формулировку: полимеризация это
- А. реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) без образования побочных продуктов.
В. реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две и более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов.
С. обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.
Д. процесс образования олигомеров.
2. Бутадиеновый каучук получают методом
- А. поликонденсации. В. радикальной поликонденсации.
С. полимеризации в массе. Д. ионной полимеризации.
3. Разрыв двойных связей при полимеризации ведет к
- А. уменьшению энергии системы. В. уменьшению энтропии системы.

С. увеличению энергии системы. Д. увеличению свободной энергии системы.

4. Макромолекулярные превращения приводят к изменению

А. химического состава с изменением степени полимеризации.

В. степени сшивания полимера, а иногда и структура основной цепи полимера.

С. химического состава без изменения степени полимеризации.

Д. физической структуры полимера.

5. эластомеры применяют

А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

В. для изготовления труб, грампластинок, плащей.

С. в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей.

Д. для производства резины.

ВАРИАНТ 7

1. Закончите формулировку: каландрование это

А. реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) без образования побочных продуктов.

В. реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две и более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов.

С. обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.

Д. процесс образования олигомеров.

2. Полистирол получают методом

А. поликонденсации. В. радикальной полимеризации.

С. катионной полимеризации. Д. анионной полимеризации.

3. Сетчатые полимеры

А. представляют собой трехмерную сетку.

- В. построены из длинных цепей одномерных элементов.
С. имеют боковые разветвления.
Д. представляют собой двухмерную сетку.
4. Неограниченное набухание приводит к
А. сшиванию полимеров под действием химических реагентов.
В. образованию растворов полимеров.
С. увеличению молекулярной массы макромолекул.
Д. разрушению полимеров под действием химических реагентов.
5. Полиуретаны применяют
А. для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.
В. для изготовления труб, грамплвстинок, плащей.
С. в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей.
Д. для производства резины.

ВАРИАНТ 8

1. Закончите формулировку: поликонденсация это
А. реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) без образования побочных продуктов.
В. реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две и более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов.
С. обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.
Д. процесс образования олигомеров.
2. Капрон получают методом
А. поликонденсации. В. радикальной полимеризации.
С. катионной полимеризации. Д. анионной полимеризации.
3. В качестве мономеров при поликонденсации применяют соединения

- А. только с кратными связями. В. с одинарными связями.
С. только с циклическими группами.
Д. имеющие две и более функциональные группы.
4. Полимеры используют только как
А. диэлектрики. В. диэлектрики, полупроводники и проводники.
С. полупроводники. Д. проводники.
5. Фторопласт применяют
А. в электротехнике, как конструкционный материал, а также как основа клеев.
В. для изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов.
С. как основу клеев, лаков, ионитов, пластмасс.
Д. нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

ВАРИАНТ 9

1. Закончите формулировку: эмульсионная полимеризация это
А. полимеризация, при которой мономер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости.
В. полимеризация жидкого мономера в неразбавленном состоянии.
С. обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.
Д. полимеризация мономера диспергированного в воде в присутствии ПАВ.
2. Поливинилацетат получают методом
А. поликонденсации. В. радикальной полимеризации.
С. катионной полимеризации. Д. анионной полимеризации.
3. В полимерах нерегулярной структуры отдельные звенья
А. способны вращаться вокруг одинаковых связей.
В. расположены в пространстве бессистемно.
С. расположены в пространстве в определенном порядке.
Д. подвергаются деструкции.

4. К полимераналогичными превращениям относят

А. полимеризацию в массе.

В. поликонденсацию в растворе.

С. реакции соединения (сшивания), деструкции и реакции концевых групп.

Д. внутримолекулярные химические превращения полимеров и реакции функциональных групп с низкомолекулярными веществами.

5. Полиметилметакрилат (плексиглаз) применяют

А. в электротехнике, как конструкционный материал, а также как основа клеев.

В. для изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов.

С. как основу клеев, лаков, ионитов, пластмасс.

Д. нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

ВАРИАНТ 10

1. Закончите формулировку: поликонденсация в расплаве это поликонденсация

А. без растворителей, с нагреванием мономеров до температуры на 10-20 °С выше температуры плавления (размягчения) полимера.

В. с использованием растворителем, который может служить адсорбентом низкомолекулярного продукта.

С. на границе раздела фаз газ-раствор или двух несмешивающихся жидкостей.

Д. бифункциональных соединений.

2. Найдите метод получения

А. поликонденсации. В. радикальной полимеризации.

С. катионной полимеризации. Д. анионной полимеризации.

3. Аморфное строение имеют полимеры

А. нерегулярной и регулярной структуры.

В. в стеклообразном состоянии.

С. в вязкотекучем состоянии. Д. в высокоэластическом состоянии.

4. К физическим свойствам полимеров в основном относят

А. процесс растворения.

В. полимеризацию и поликонденсацию.

С. реакции элементарных звеньев полимерной цепи (полимераналогичные превращения) и макромолекулярные реакции.

Д. набухание, механические и электрические свойства.

5. Силиконы применяют

А. в электротехнике, как конструкционный материал, а также как основа клеев.

В. для изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов.

С. как основу клеев, лаков, ионитов, пластмасс.

Д. нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2003. – 743 с.
2. Ахметов Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2003. – 367 с.
3. Пресс, И. А. Основы общей химии: учебное пособие / И. А. Пресс. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2017. – 352 с. – ISBN 978-5-93808-286-1. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/67353.html>
4. Мифтахова, Н. Ш. Общая и неорганическая химия. Теория и практика : учебное пособие / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова ; под редакцией А. М. Кузнецова. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. — 308 с. — ISBN 978-5-7882-2345-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/94999.html>
5. Кужаева, А. А. Органическая химия: учебное пособие / А. А. Кужаева, И. В. Берлинский, Н. В. Джевага. — Саратов : Вузовское образование, 2018. — 152 с. — ISBN 978-5-4487-0310-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/77218.htm>
6. Захарова, О. М. Органическая химия. Основы курса : учебное пособие / О. М. Захарова, И. И. Пестова. — Нижний Новгород: Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014. — 89 с. — ISBN 2227-8397. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/30816.html>
7. Егорова О. А. Основы качественного и количественного анализа: конспект лекций / О. А. Егорова. – Москва: Российский университет дружбы народов, 2013. – 144 с. — ISBN 978-5-209-05160-2. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/22231.html>
8. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений / составители Л. Ю. Брусенцева, А. А. Кудряшова. – Самара:

РЕАВИЗ, 2011. – 68 с. – ISBN 2227-8397. – Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/18405.html>

9. <http://www.xumuk.ru>
10. <http://www.chemnet.ru>
11. <http://www.alhimik.ru>
12. <http://www.hij.ru>
13. <http://chemistry-chemists.com>
14. [http://www.iprbookshop.ru /](http://www.iprbookshop.ru/)
15. <http://window.edu.ru>
16. <http://www.library.ru>
17. <https://lms.vivt.ru/>
18. <http://neorusedu.ru/>
19. <https://bezotxodov.ru/plastik/chto-takoe-polimernye-othody-sposoby-ih-utilizacii-i-pererabotki>
20. https://studme.org/227058/ekologiya/predpriyatiya_himicheskoy_promyshlennosti_zagryazniteli_okruzhayushey_sredy