

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КУРС ЛЕКЦИЙ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлениям 270800 «Строительство»,
280700 «Техносферная безопасность»

Пенза 2013

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я73

О-64

Рецензенты: доктор биологических наук, профессор
Г.И. Бородин (ПГУ);
доктор технических наук, профессор
С.Ю. Андреев (ПГУАС)

Органическая химия. Курс лекций: учеб. пособие /
О-64 П.А. Полубояринов, Н.Г. Вилкова, А.А. Шумкина, А.В. Нуштаева. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 112 с.

Пособие содержит материал по программе курса органической химии для нехимических вузов.

Подготовлено на кафедре «Физика и химия» и предназначено для бакалавров направлений 270800 «Строительство» (профилям «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», 250400 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств»), 280700 «Техносферная безопасность» (профиль «Инженерная защита окружающей среды»), а также для студентов, изучающих современные проблемы естествознания.

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Полубояринов П.А., Вилкова Н.Г.
Нуштаева А.В., Шумкина А.А., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наиболее крупным потребителем различных пластмасс, мастик, клеев и многих других органических веществ и материалов, темпы производства которых непрерывно растут (на 10–15 % в год), является строительная отрасль. Необходимо отметить, что подавляющее большинство используемых веществ и материалов в природе не встречается. Их получают путем синтеза. Применение таких чужеродных для природы органических веществ и материалов на практике может вызвать реальную экологическую опасность, а поэтому требует квалифицированного подхода при их использовании, переработке и утилизации.

Основные особенности искусственно получаемых органических веществ и материалов должны знать студенты как технологических, так и экологических специальностей. Но, к сожалению, в большинстве учебников по органической химии отсутствуют сведения об экологических особенностях и токсических свойствах органических веществ и материалов. Это вызвало необходимость в написании настоящего курса лекций, в котором предпринята попытка наиболее лаконично изложить основные разделы органической химии, предусмотренные вузовской программой для инженеров-технологов по производству строительных материалов, и экологов; при этом значительное внимание в учебном пособии уделено применению органических веществ и материалов в строительной практике, рассмотрению их токсических свойств и экологических особенностей.

Тщательный отбор информации, включенной в предлагаемый курс лекций, ее ориентированность на строительные специальности и уровень подготовки студентов значительно облегчит им изучение органической химии.

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия – это наука, изучающая соединения углерода. Название «органическая» (живая) возникло давно, когда все соединения, к которым применялось это название, происходили из растительных и животных источников. Теперь же многие соединения относят к органическим, несмотря на то, что они не имеют отношения к живым предметам; во многих случаях они и не могли бы существовать в биологических системах. По этой причине определение органической химии, данное выше, является наилучшим.

Может показаться странным выделение одного элемента, углерода, и определение задач целой области химии его изучением, однако, как известно, число соединений, содержащих углерод, гораздо больше числа соединений, его не содержащих.

Причин того, что углерод образует огромное число соединений, много, но наиболее важны три из них:

1) атомы углерода образуют прочные связи не только с другими атомами, но также и между собой, что может приводить к связыванию многих атомов углерода с возникновением цепей и колец;

2) углерод четырехвалентен, т.е. он может образовать связи с четырьмя другими атомами, что позволяет углеродным цепям разветвляться, давая множество сложных структур;

3) углерод обладает способностью образовывать кратные связи (двойные и тройные) с атомами углерода и другими элементами.

Разнообразие типов органических соединений можно проиллюстрировать на примере некоторых материалов, важных в повседневной жизни. По сложности они изменяются от очень простых соединений типа метана (главная составляющая природного газа) и этанола (спирт) до соединений с промежуточным размером молекул и средней сложности типа морфина (важный анальгетик) и хлорофилла (зеленый пигмент растений) и далее до соединений с высокой молекулярной массой, таких, как, полиэтилен, белки и целлюлоза. Органические соединения не только играют важную роль в процессах жизнедеятельности, но и имеют большое значение также для многих других сторон существования человека.

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

1.1. Алканы

Наиболее простыми органическими соединениями являются углеводороды, так как их молекулы содержат только углеродные и водородные атомы. Углеводороды различаются числом атомов углерода, наличием простых, двойных и тройных связей и последовательностью соединения углеродных атомов (цепь или цикл).

Углеводороды с открытой цепью, содержащие только простые ковалентные связи, называют насыщенными углеводородами или парафинами, по номенклатуре ИЮПАК – алканами. Общая формула алканов C_nH_{2n+2} .

1.1.1. Изомерия и номенклатура

Алканы могут иметь неразветвленную цепь углеродных атомов (нормальные алканы, н-алканы) и разветвленную (изоалканы, разветвленные алканы).

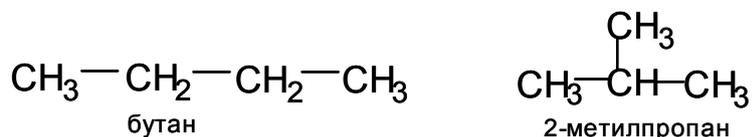
Если расположить н-алканы в ряд, в котором молекула каждого последующего алкана удлиняется на одну группу CH_2 , получится ряд, называемый гомологическим рядом: первые члены ряда (С1-С4) имеют тривиальные (появившиеся до введения номенклатуры) названия. Названия остальных гомологов образованы от греческих и латинских числительных (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Алканы

Структурная формула	Название алкана
CH_4	метан
CH_3CH_3	этан
$CH_3CH_2CH_3$	пропан
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	бутан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	пентан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	гексан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	гептан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	октан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	нонан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	декан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	ундекан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	додекан

Начиная с бутана, возможна изомерия алканов. Изомерами называют соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различающиеся порядком связей атомов или расположением атомов в пространстве. Изомеры, различающиеся последовательностью соединения атомов в молекуле, называют структурными изомерами. Например:



Число структурных изомеров алканов быстро растет с увеличением числа углеродных атомов. Так, пентан C_5H_{12} имеет три изомера, гептан C_7H_{16} – 9, октан C_8H_{18} – 18, декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 75, додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – 355, эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 366 319, гектан $\text{C}_{100}\text{H}_{200}$ – около $5,921 \cdot 10^{40}$.

Номенклатура разветвленных алканов (ИЮПАК) основана на следующих правилах:

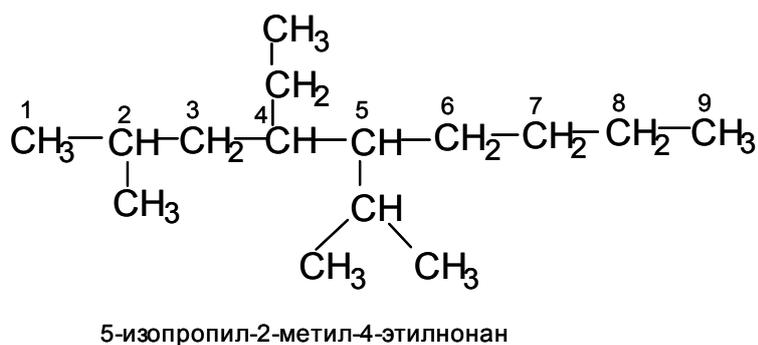
а) выбирают наиболее длинную неразветвленную цепь, название которой составляет основу (корень);

б) разветвления называют в качестве заместителей (групп, радикалов), при этом углеродные атомы неразветвленной цепи нумеруют по принципу наименьших локантов:

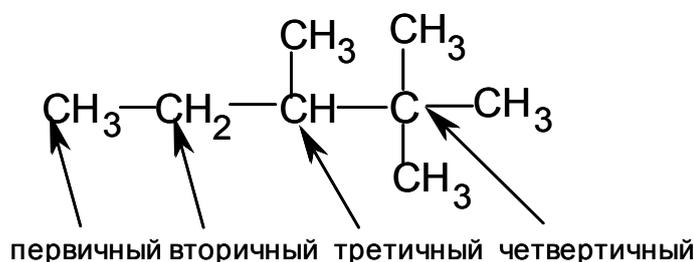


Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента- и т.д.

Если в молекуле алкана имеются различные заместители (боковые цепи), отличающиеся числом углеродных атомов и степенью разветвления, то в названии алкана эти заместители перечисляют в порядке алфавита:



В зависимости от числа других углеродных атомов, с которыми непосредственно связан рассматриваемый углеродный атом молекулы, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



При отнятии от молекулы алкана одного водородного атома (формально) получаем остаток алкана: $R-H \xrightarrow{-H} R$

Обычно его называют алкильной группой (алкильным заместителем), встречается также название алкильный радикал. Последнее название иногда путают с обозначением, относящимся к активным частицам – свободным алкильным радикалам.

Названия алкильных остатков (алкильных групп) образуют из названий соответствующих алканов замещением суффикса -ан на -ил:

Т а б л и ц а 2

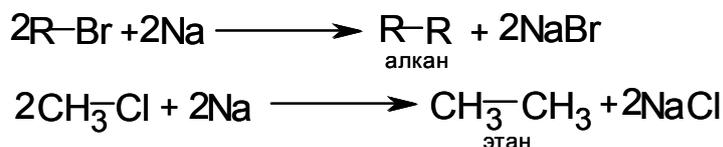
Алкильные остатки

CH_3-	метил	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	бутил
CH_3-CH_2-	этил	$CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}-CH_2-$	изобутил
$CH_3-CH_2-CH_2-$	пропил	$CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$	втор-бутил
$\begin{array}{l} H_3C \\ \diagdown \\ CH- \\ \diagup \\ H_3C \end{array}$	изопропил (втор-пропил)	$\begin{array}{l} H_3C \\ \diagdown \\ H_3C \\ \diagup \\ H_3C \end{array} CH-$	трет-бутил

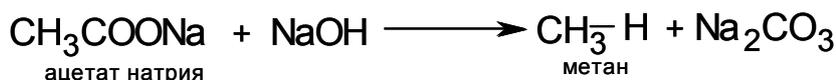
1.1.2. Методы получения и природные источники

Нефть и природный газ. Главными источниками алканов являются нефть и природный газ, состоящий из метана с небольшой примесью этана, пропана и бутана. Из продуктов переработки нефти получают различные смеси алканов. Фракционной перегонкой бензиновой фракции нефти можно получить индивидуальные алканы.

Реакция Вюрца. Реакция галогеналканов с натрием. Галогеналканы легко реагируют с натрием (еще легче с калием), образуя хлорид натрия и углеводород (А. Вюрц, 1855):

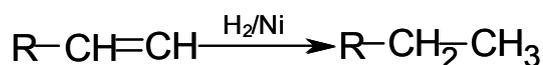


Декарбоксилирование карбоновых кислот. При нагревании солей карбоновых кислот в присутствии щелочей при температуре 250–300 °С происходит их разложение и выделяется алкан:



В этой реакции образуется также CO₂, который связывается щелочью. Отщепление от молекулы CO₂ называется декарбоксилированием. Реакция используется обычно для получения низших алканов – метана, этана.

Реакции гидрирования и восстановления органических соединений. Алканы получают при каталитическом гидрировании (присоединении водорода) алкенов и алкинов.



1.1.3. Химические свойства

Алканы представляют собой бесцветные вещества, в обычных условиях газообразные или жидкие. Алканы с большим числом углеродных атомов являются твердыми веществами. Многие жидкие алканы имеют слабый характерный «бензиновый» запах. Алканы намного легче воды.

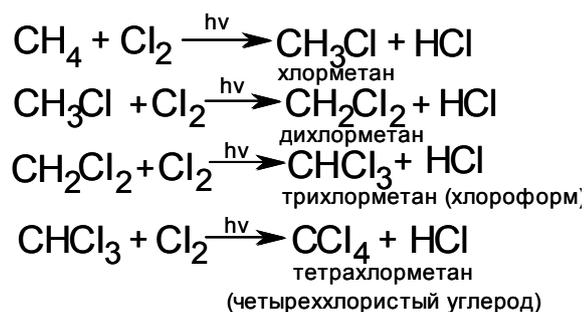
Поскольку алканы содержат только прочные неполярные σ-связи, они относительно нереакционноспособны. Наиболее значимые их реакции требуют жестких условий (высокая температура, ультрафиолетовое облучение) или участия очень реакционноспособных частиц, таких, как атомы хлора. На них не действуют в обычных условиях концентрированные кислоты и щелочи, а также окислители – растворы перманганата и дихромата калия.

Все валентности углерода заняты прочными σ-связями (C–C и C–H), то есть максимально насыщены, поэтому для алканов характерны реакции:

- замещения (разрыв связей C–H);

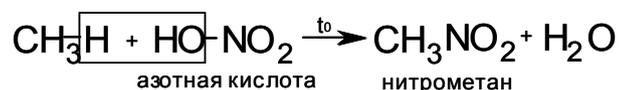
- отщепления (разрыв связей С–Н);
- расщепления (разрыв связей С–С /крекинг/);
- окисления в жестких условиях (характерны для всех органических соединений).

Галогенирование алканов. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Йод с алканами не реагирует.

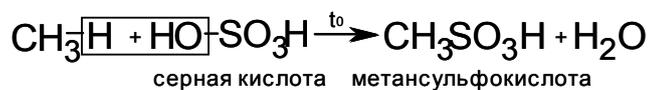


На каждой ступени реакции генерируется свободный радикал, который служит продолжателем реакции. Такие реакции называются цепными, радикальными реакциями.

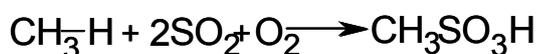
Нитрование алканов. При взаимодействии алканов с разбавленной азотной кислотой или оксидами азота при нагревании происходит замещение водородных атомов нитрогруппой и образуются нитроалканы (метод Коновалова):



Сульфирование алканов. Также алканы взаимодействуют с концентрированной серной кислотой при нагревании. Конечным продуктом реакции является алкансульфоновые кислоты:



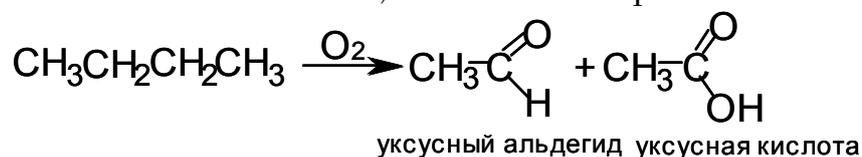
Сульфоокисление алканов. Алканы RH реагируют с SO₂ в присутствии O₂ при УФ-облучении, при этом образуются алкансульфоновые кислоты RSO₃H. Для осуществления реакции необходимо непрерывное освещение, так как только в результате этого воздействия из алканов генерируются свободные радикалы. Далее свободные алкильные радикалы реагируют с SO₂ и O₂:



Алкилсульфонаты обычно получают из насыщенных углеводородов $C_{12} - C_{18}$ нормального строения, с последующей нейтрализацией продукта. Натриевые соли алкилсульфокислот обладают хорошей пенообразующей, смачивающей и моющей способностью. Натриевые соли алкилсульфокислот применяются в качестве поверхностно-активного вещества для изготовления синтетических моющих средств.

Окисление алканов. Реакции алканов с кислородом. В присутствии кислорода алканы легко сгорают с образованием CO_2 и H_2O и выделением большого количества теплоты (46000–50000 кДж/кг). Смеси газообразных алканов с воздухом или кислородом взрывоопасны.

Окислением алканов в газообразной или жидкой фазе воздухом или кислородом в присутствии катализаторов могут быть получены продукты частичного окисления, в основном карбоновые кислоты.



Термические превращения алканов. При температуре выше $500^\circ C$ алканы становятся нестабильными и распадаются с выделением водорода и образованием углеводородов с более низкой молекулярной массой. Присутствие катализаторов уменьшает температуру распада. В этих реакциях происходит гомолитический разрыв связей $C-H$ и $C-C$. Термические превращения алканов называются крекингом. Известны термический крекинг и каталитический крекинг, которые широко применяются в промышленности.



1.1.4. Применение алканов

Алканы являются не только простым и относительно дешевым топливом, но и исходным сырьем для крупнотоннажного производства.

Полученные из нефти смеси алканов и других углеводородов применяются в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей.

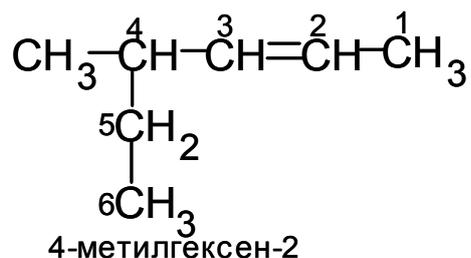
При разгонке нефти получают несколько фракций: бензин (т. кип. $40-180^\circ C$, углеводороды C_6-C_{10}), керосин (т. кип. $180-230^\circ C$, углеводороды C_{11} и C_{12}), дизельное топливо (т. кип. $230-305^\circ C$, углеводороды $C_{13}-C_{17}$). Остается мазут, из которого перегонкой под уменьшенным давлением или с водяным паром получают соляровое масло (углеводороды $C_{18}-C_{25}$), смазочные масла (углеводороды $C_{28}-C_{38}$), вазелин, твердый парафин.

1.2. Алкены

Алкены (этиленовые углеводороды) – это ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь. Общая формула – C_nH_{2n} .

1.2.1. Изомерия и номенклатура

По номенклатуре ИЮПАК углеводороды C_nH_{2n} с одной двойной связью называют алкенами. Названия алкенов образуют от названий соответствующих алканов, заменяя суффикс -ан на -ен. Суффикс -ен обозначает присутствие двойной связи в цепи углеродных атомов. Для образования названия алкена выбирают самую длинную цепь, в которой находится двойная связь, и углеродные атомы нумеруют таким образом, чтобы двойная связь получила наименьшую цифру. Эту цифру принято ставить после суффикса -ен (допускается и перед названием главной цепи).



В таблице приведены структурные формулы и названия первых представителей гомологического ряда алкенов.

Т а б л и ц а 3

Алкены

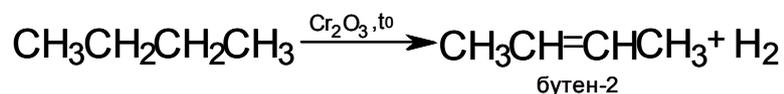
Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этен	этилен (применяется и как систематическое название)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	пропен	пропилен
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2-метилпропен-1	изобутилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	бутен-1	α -бутен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	бутен-2	β -бутилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	пентен-1	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	пентен-2	

Число структурных изомеров у алкенов больше, чем у алканов, так как одновременно с изомерией, обусловленной разветвлением цепи, возможна изомерия положения двойной связи.

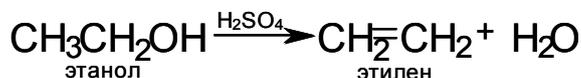
1.2.2. Методы получения

Реакции получения алкенов основываются на отщеплении атомов или атомных группировок от алканов и их производных. Меньше применяются реакции, в которых алкены образуются из соединений с тройной связью или несколькими двойными связями, и реакции конденсации.

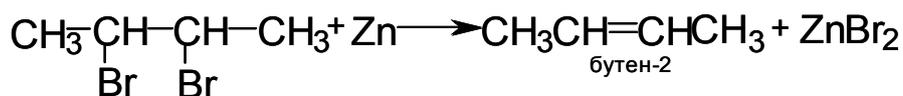
Дегидрирование (отщепление водорода) алканов. Алкены получают отщеплением двух атомов водорода от молекулы алкана. Эти реакции идут при повышенной температуре и в присутствии катализаторов (оксидов различных металлов), например:



Дегидратация (отщепление воды) спиртов. Спирты (алканола) служат исходным сырьем для получения алкенов в лабораториях. Отщепление воды достигается при нагревании спиртов в присутствии сильных кислот, например H_2SO_4 :



Отщепление галогена от галогеналканов. Алкены образуются также при обработке дигалогеналканов цинком:



1.2.3. Химические свойства

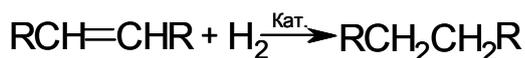
Первые представители гомологического ряда алкенов ($\text{C}_2\text{--C}_4$) при обычных температурах представляют собой газы, следующие члены ряда – бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Этилен и пропен имеют слабый запах. При увеличении числа углеродных атомов и разветвлении цепи запах становится едким, раздражающим слизистую оболочку.

Химические свойства алкенов обуславливаются прежде всего наличием π -связи. Из-за высокой электронной поляризуемости и относительно низкой энергии образования π -связи алкены легко вступают в

реакции присоединения с разрывом π -связи. Поэтому в отличие от алканов алкены и другие непредельные углеводороды относятся к химически активным веществам. Для них характерны следующие реакции:

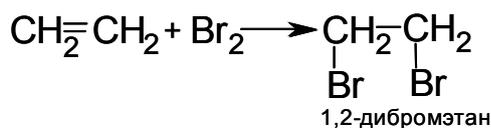
- электрофильного присоединения;
- полимеризации;
- окисления.

Гидрирование алкенов. Алкены присоединяют водород только в присутствии катализатора:

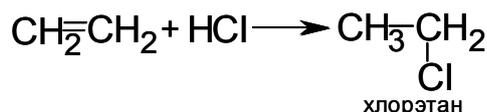


Катализатором служит никель (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1899) или платина (PtO_2 – катализатор Адамса).

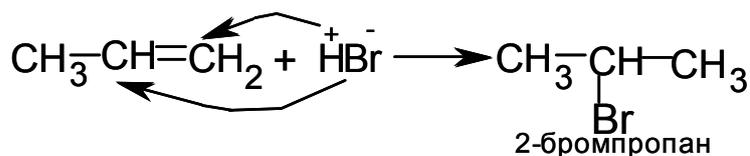
Галогенирование. Алкены легко присоединяют галогены X_2 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I). Очень энергично, даже со взрывом, реагирует F_2 , медленно реагирует I_2 . Это согласуется со сродством к электрону (СЭ) молекул галогенов.



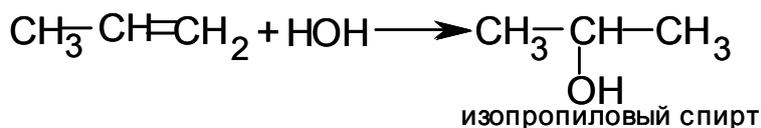
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода). Алкены реагируют с сильными кислотами. Во многих случаях происходит присоединение кислоты по двойной связи:



В случае несимметричных алкенов возможны два направления присоединения кислоты. Эти реакции подробно изучил В. В. Марковников и пришел к выводу, что в большинстве случаев направление присоединения предопределяется строением алкена. Протон присоединяется к тому углеродному атому, у которого меньше углеводородных заместителей (к «более гидрированному») – правило Марковникова (1870):

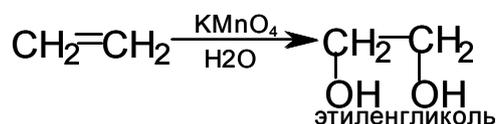


Гидратация алкенов (присоединение воды). При гидратации алкенов образуются соответствующие спирты.



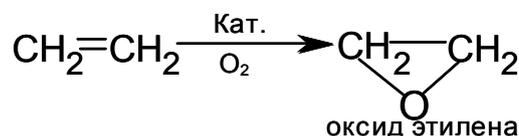
Реакции окисления алкенов. Алкены легко окисляются. В зависимости от окислителя и условий реакции образуются различные продукты: двухатомные спирты (гликоли), эпоксиды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Обычно окислители взаимодействуют с двойной связью.

Окисление (по Вагнеру). Алкены окисляются KMnO_4 в водных растворах в слабощелочной среде. Фиолетовый раствор меняет окраску, выделяется коричневый осадок (MnO_2) (реакция «на ненасыщенность»). В реакции образуются гликоли:



Реакция была открыта Е. Е. Вагнером (1888).

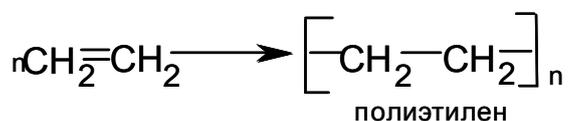
Окисление кислородом (по Прилежаеву). При взаимодействии алкенов с кислородом или воздухом в присутствии катализатора образуются эпоксиды:



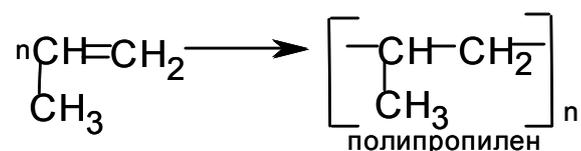
Реакцию открыл Н. А. Прилежаев (1909).

Полимеризация алкенов. Алкены способны присоединяться к двойной связи, т. е. соединяться между собой с образованием длинных цепей из углеродных атомов.

Труднее всего полимеризовать этилен. Полимеризацию осуществляют под высоким давлением – до 150 мПа (1500 атм) в присутствии небольших количеств кислорода как инициатора свободных радикалов. Этилен в условиях реакции находится в жидком состоянии. Так получают полиэтилен высокого давления с молекулярной массой 20 000–40 000 единиц. Этот полиэтилен представляет собой гибкую полупрозрачную бесцветную массу с температурой размягчения 112–115 °С и плотностью 0,92–0,93 г/см³ (полиэтилен низкой плотности):



Аналогично полимеризуя пропен, получают бесцветную вязкую жидкость – полипропилен высокого давления:



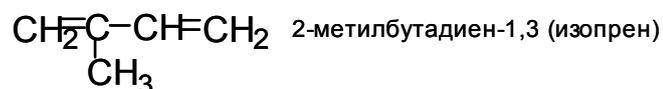
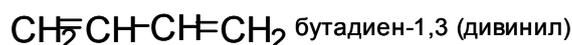
1.3. Алкадиены

Углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, содержащие две двойные связи, называют алкадиенами. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Этой общей формуле соответствуют также углеводороды с одной тройной связью – алкины.

1.3.1. Изомерия и номенклатура

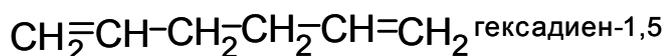
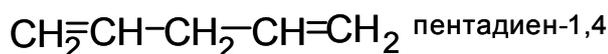
В молекулах алкадиенов может быть различное расположение двойных связей. Двойные связи могут располагаться рядом у одного углеродного атома. Такие соединения называются алкадиенами-1,2 или алленами: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ пропадиен-1,2, аллен, а расположенные так двойные связи называют кумулированными.

Между двойными связями в молекуле алкадиена может находиться одна ординарная связь:



Такие алкадиены называются сопряженными диенами.

Известны различные несопряженные алкадиены, в которых двойные связи находятся в положениях 1,4-, 1,5-, 1,6- и др.:



Алкадиены-1,3

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	пропадиен-1,2	аллен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	бутадиен-1,3	дивинил
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилбутадиен-1,3	изопрен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	пентадиен-1,4	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	гексадиен-1,5	

1.3.2. Методы получения алкадиенов-1,3

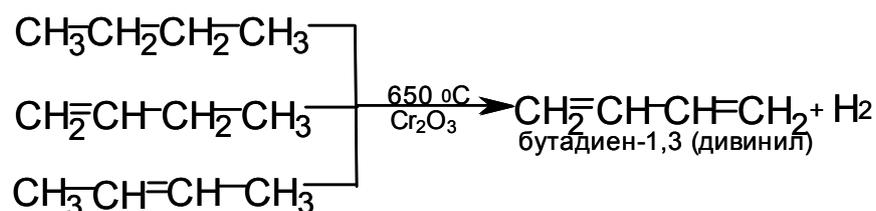
Алкадиены-1,3 получают различными реакциями отщепления как из алканов или алкенов, так и из спиртов, гликолей и галогенпроизводных углеводородов.

Метод Лебедева. Первым промышленным методом получения бутадиена было термическое превращение этилового спирта на катализаторе ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$):

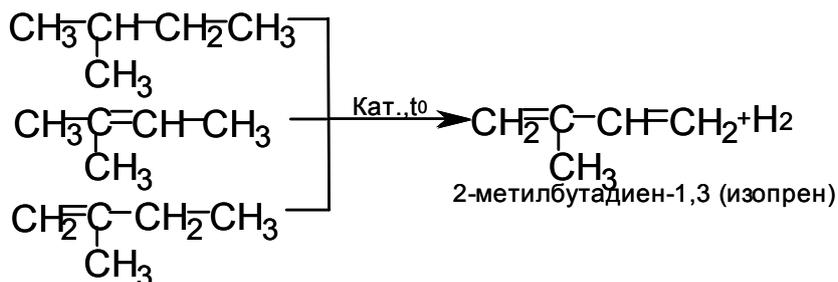


Этот метод предложил С.В. Лебедев (1927).

Дегидрирование и каталитическое расщепление фракций нефти. Для получения бутадиена-1,3 применяется дегидрирование бутан-бутеновой фракции переработки нефти:



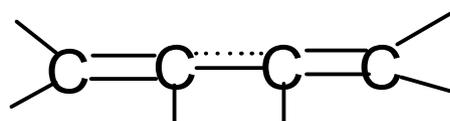
Изопрен образуется также каталитическим расщеплением 2-метилентена (димера пропена):



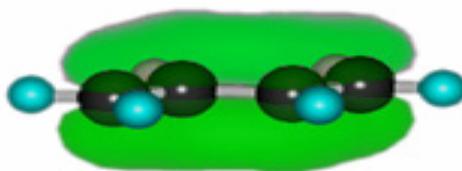
1.3.3. Химические свойства алкадиенов

Алкадиены-1,3 представляют собой бесцветные вещества. Первые члены гомологического ряда являются газами или низкокипящими жидкостями.

Алкадиены с кумулированными связями в основном ведут себя, как и алкадиены с изолированными связями. Алкадиены же, в которых две двойные связи разделены одной одинарной σ -связью, имеют следующую особенность: их отличает эффект сопряжения, суть которого заключается в образовании общего электронного облака из негибризованных p -электронов, всех атомов углерода с чередующимися одинарными и двойными связями (то есть π -связи делокализованы (размыты по всем сопряженным атомам углерода), например, в 1,3-бутадиене:



**π -Электронное облако
в молекуле диена**

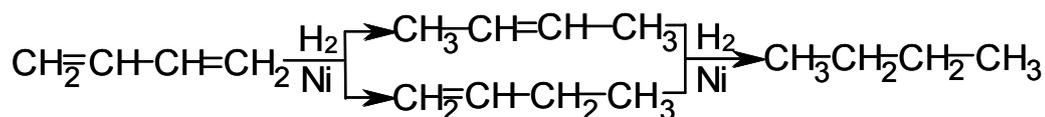


Для алкадиенов-1,3 характерны различные реакции присоединения, в том числе важная реакция полимеризации, которая приводит к синтетическому каучуку.

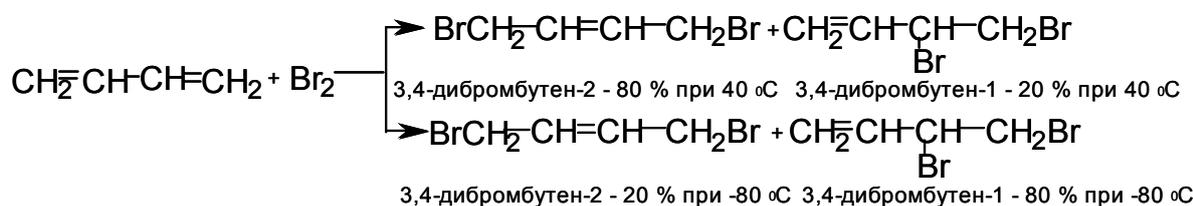
Своеобразие алкадиенов-1,3 состоит в том, что присоединение происходит в двух направлениях: 1,2- и 1,4-присоединение. Соотношение изомерных продуктов присоединения определяется температурой реакции, полярностью растворителя, характером реагента.

Реакции присоединения

Гидрирование алкадиенов-1,3. Алкадиены каталитически гидрируются с образованием алкенов и алканов:

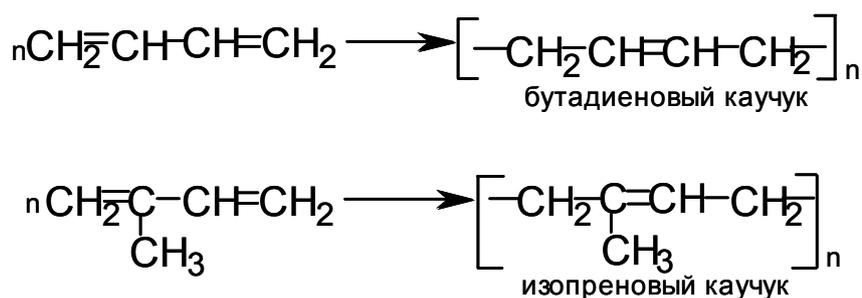


Галогенирование алкодиенов-1,3. Известно, что при бромировании бутадиена получается смесь 3,4-дибромбутена-1 и 1,4-дибромбутена-2. Их соотношение определяется температурой реакции:



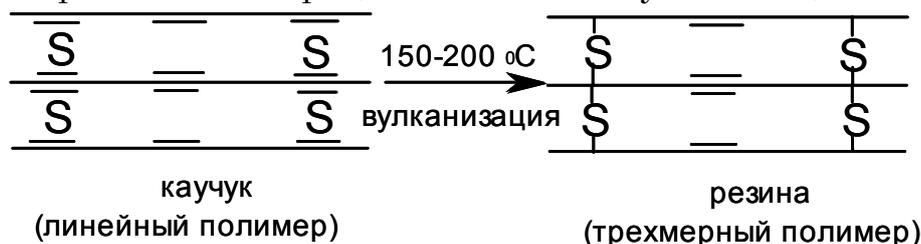
При низких температурах получается больше того продукта, скорость образования которого выше (так называемый кинетически контролируемый продукт реакции). При высоких температурах образуется термодинамически более стабильный продукт (термодинамически контролируемый продукт реакции).

Полимеризация. Алкадиены-1,3 легко полимеризуются в присутствии свободных радикалов или некоторых металлоорганических соединений. Полимеризация обычно происходит по свободнорадикальному или по анионному механизму.



Натуральный каучук (изопреновый) представляет собой эластичную при низких температурах, пластичную при более высоких температурах массу, которую получают из молочного сока латекса бразильской гевеи (*Hevea brasiliensis*). В этом соке в виде эмульсии находится каучук. Из эмульсии при нагревании получают эластичную массу – каучук-сырец.

Наибольшее значение имело открытие Ч. Гудьира (1839). Он обнаружил, что при обработке каучука серой или серосодержащими соединениями получается материал с отличными механическими свойствами – резина. Этот процесс был назван вулканизацией.



Первый промышленный метод производства бутадиенового каучука был разработан советским химиком С. В. Лебедевым в 1927 г. В 1931 г. была выпущена экспериментальная партия, а в 1932 г. началось промышленное производство.

В настоящее время производят не только изопреновый и бутадиеновый каучуки. При полимеризации 2-галоген-1,3-бутадиенов получают хлоропреновый или фторопреновый каучук. Известны и сополимеры – бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный каучук и др.

1.4. Алкины

Углеводороды с тройной связью в открытой цепи углеродных атомов называют алкинами или ацетиленами. Их общая формула такая же, как для алкадиенов, – C_nH_{2n-2} .

1.4.1. Изомерия И Номенклатура

Названия алкинов образуют, заменяя в названиях алканов суффикс -ан на -ин. Для первого представителя ряда алкинов C_2H_2 сохраняется тривиальное название ацетилен, поэтому иногда гомологи ацетилена называют как замещенные ацетилены (рациональная номенклатура) и тройную связь иногда называют ацетиленовой связью.

Таблица 5

Алкины

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$H-C \equiv C-H$	этин, ацетилен	ацетилен
$CH_3-C \equiv C-H$	пропин	метилацетилен
$CH_3CH_2-C \equiv C-H$	бутин-1	этилацетилен
$CH_3-C \equiv C-CH_3$	бутин-2	диметилацетилен
$CH_3CH_2CH_2-C \equiv C-H$	пентин-1	пропилацетилен
$CH_3CH_2-C \equiv C-CH_3$	пентин-2	метилэтилацетилен
$CH_3CH(CH_3)-C \equiv C-H$	3-метилбутин-1	изопропилацетилен

Углеродная цепь алкинов нумеруется таким образом, чтобы тройная связь получила наименьшую цифру.

Названия остатков алкинов образуют, присоединяя суффикс -ил, следовательно, алкинил:

$H-C \equiv C-$ этинил;

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-}$ пропинил-1;
 $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$ пропинил-2 (пропаргил);

1.4.2. Методы получения

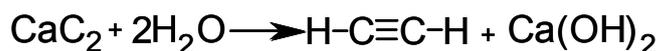
Алкины получают главным образом реакцией отщепления. Ацетилен имеет несколько специфических методов получения.

Реакции пиролиза (промышленный метод). Ацетилен получается при пиролизе метана или этана (этилена):



При нагревании метана до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется ацетилен. Время нагревания должно быть очень коротким, так как ацетилен при этой температуре быстро распадается на углерод и водород. Поэтому необходимо быстрое охлаждение продуктов пиролиза.

Реакции карбидов (промышленный метод). В реакции карбидов металлов с водой образуются алкины. Карбид кальция образует ацетилен (Ф. Велер, 1862):



1.4.3. Химические свойства

Химические свойства алкинов определяются строением тройной связи, в которой имеются две π -связи и одна σ -связи между атомами углерода. В результате этого длина тройной связи уменьшается, а энергия связи возрастает. По этой причине в удельном отношении две π -связи несколько слабее, чем в алкенах, но меньшая длина тройной (компактность) понижает реакционную способность алкинов.

Необходимо отметить, что атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации и обладают большей электроотрицательностью, поэтому такая связь с водородом более поляризована. При этом водород проявляет «кислотные свойства», то есть может замещаться на металл. Кроме того, подвижность водорода при тройной связи позволяет вступать алкинам в реакции конденсации со спиртами, эфирами, карбонилсодержащими соединениями.

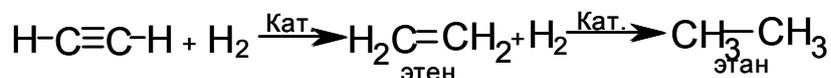
Таким образом, алкины проявляют более разнообразные химические свойства, чем алкены. Характерными для них являются реакции:

- присоединения (протекающие последовательно в два этапа);
- окисления (в мягких условиях);
- полимеризации;

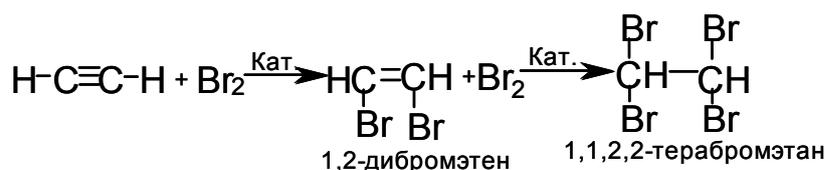
- конденсации;
- замещения водорода на металл.

Реакции присоединения

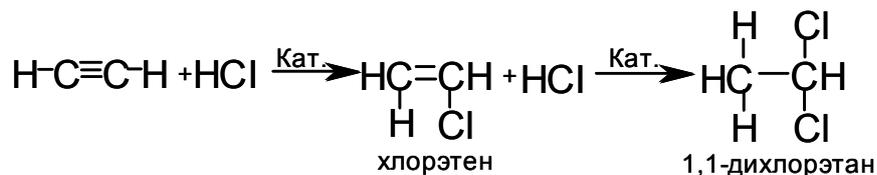
Гидрирование. Алкины присоединяют водород в присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd). Гидрирование осуществляется ступенчато:



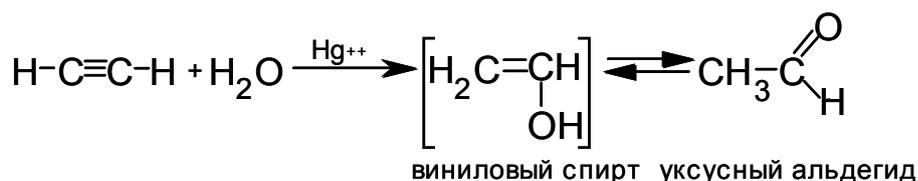
Галогенирование. Реакция происходит медленнее, чем в случае алкенов.



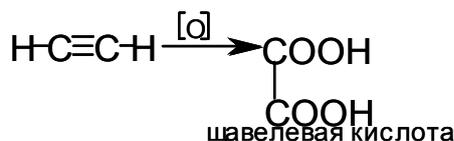
Гидрогалогенирование. Взаимодействие с галогеноводородами (гидрогалогенирование) идет медленно, особенно для ацетилена. Вероятно, это объясняется уменьшенным сродством тройной связи к протону:



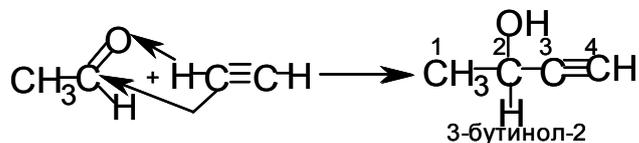
Гидратация. Алкины присоединяют воду в кислой среде в присутствии солей ртути (М. Г. Кучеров, 1881). Ацетилен в этой реакции дает уксусный альдегид, а другие алкины дают кетоны:



Реакции окисления алкинов. Сильные окислители (перманганат калия, дихромат в кислой среде) реагируют с алкинами. Конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты, происходит расщепление молекулы по тройной связи.

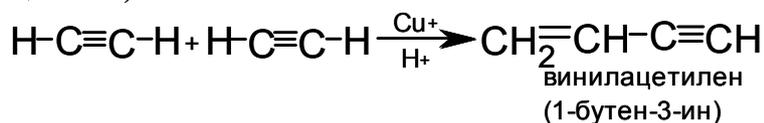


Реакции конденсации. Реакции конденсации ацетилена и других алкинов с альдегидами и кетонами очень важны, так как позволяют получать ценные продукты, например, непредельные спирты, многие из которых являются хорошими клеями:



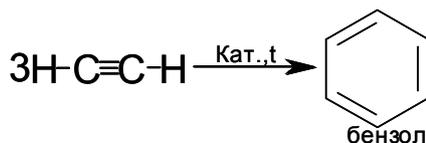
Димеризация, тримеризация и полимеризация алкинов. В присутствии катализаторов алкины могут образовывать димеры, циклические тримеры и линейные полимеры. Роль катализаторов заключается в активации тройной связи и пространственной ориентации алкинов в реакциях циклизации.

Ацетилен легко димеризуется в кислой среде в присутствии ионов Cu^+ (Ньюленд, 1931):

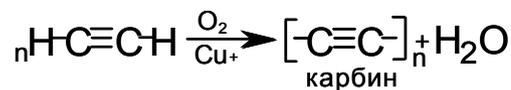


Эта реакция рассматривается как присоединение молекулы ацетилена (или ацетиленид-иона) к активированной тройной связи. Образуется также дивинилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и его производным. Реакция осуществляется термически, в присутствии концентрированной серной кислоты или лучше всего в присутствии металлорганических катализаторов (соединения Cr , Ni , Co); труднее всего реагирует ацетилен:



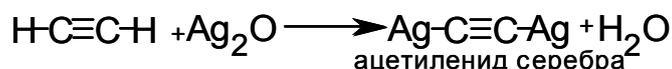
Своеобразная полимеризация возможна в случае ацетилена в присутствии ионов Cu^+ и окислителей:



Молекула полимера состоит практически только из углеродных атомов в состоянии sp -гибридизации. Доказано, что в полимерной цепи встречаются только кумулированные двойные связи: $\dots\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$ Этот полимер, названный карбином, может быть рассмотрен как новая аллотропная модификация углерода (наряду с алмазом и графитом).

Реакции замещения водород на металл (образование ацетиленидов). С ионами некоторых тяжелых металлов образуются малорастворимые ацетилениды, которые осаждаются из водных растворов. На-

пример, из водных растворов солей меди (I) при пропускании ацетилена выпадает красно-бурый осадок, ацетилениды серебра являются бесцветными веществами:



Ацетилениды меди и особенно серебра являются термически нестабильными соединениями. Производные самого ацетилена взрывчаты.

1.4.4. Важнейшие представители

Ацетилен является бесцветным легко сжимаемым газом. Слабо растворим в воде (1,15 : 1), в спирте (6 : 1), умеренно – в ацетоне (25 : 1) и диметилформамиде (33,5 : 1). Особенно хорошо ацетилен растворим в ацетоне под давлением. Это используют для хранения и транспортировки ацетилена в баллонах. Баллоны наполнены пористой массой и ацетоном, в котором ацетилен растворяется под давлением 1,5–2,5 МПа (15–25 атм). Сжиженный ацетилен без разбавителя крайне опасен – может взорваться с большой силой.

1.5. Арены

Аренами (ароматическими углеводородами) называют богатые углеродом циклические углеводороды, которые содержат в молекуле особую систему связей – циклогексатриеновый цикл и обладают особыми физическими и химическими свойствами.

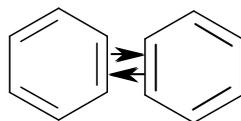
Термин «ароматические соединения» исторически возник для обозначения группы веществ, которые были выделены из приятно пахнущих растительных смол и бальзамов еще в начале XIX века. Впоследствии это название закрепилось за большим семейством органических соединений, имеющих общие особенности химического строения. Для практики наибольшее значение среди ароматических соединений имеют вещества, в составе молекул которых содержится одно или несколько бензольных колец.

Структурную формулу бензола как системы циклогексатриена впервые предложил в 1865 г. немецкий химик А. Кекуле:



Однако Кекуле не мог не видеть глубоких противоречий между формальной ненасыщенностью бензола (сопряженный триен) и его физическими и химическими свойствами (термическая стабильность,

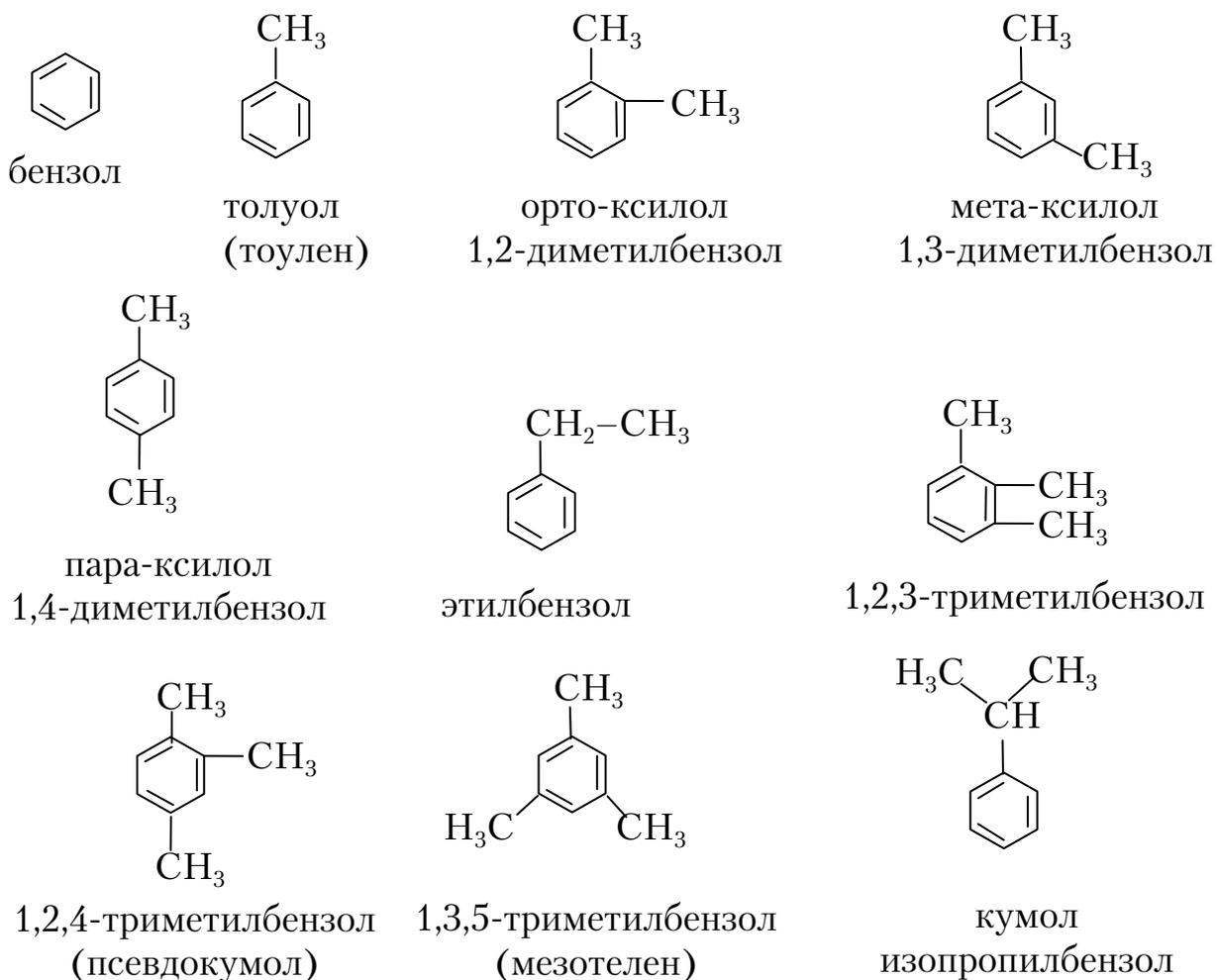
реакции замещения). Он предположил, что в бензоле нет настоящих двойных связей, и выдвинул идею осцилляции связей:

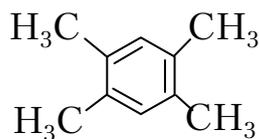


В связи с этим понятия «ароматические соединения», «ароматические свойства» приобрели особый смысл. Так стали называть соединения с циклическим строением и характерными особенностями – тремя двойными связями в шестичленном цикле и специфическими химическими свойствами.

1.5.1. Изомерия и номенклатура

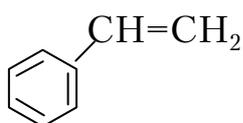
Арены бензольного ряда можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на алкильные (алкенильные, алкинильные) группы. Ниже приведены некоторые важнейшие представители аренов.



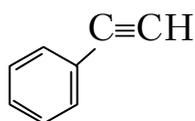


дурол
(1,2,4,5-тетраметилбензол)

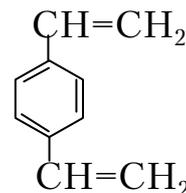
Арены бензольного ряда с ненасыщенными заместителями имеют названия:



стирол
винилбензол
фенилэтилен



этинилбензол,
фенилацетилен



1,4-дивинилбензол
(бензен)

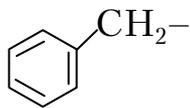
Следуя номенклатурным правилам ИЮПАК, названия аренов должны иметь суффикс -ен. Предлагается писать не бензол, а бензен, не толуол, а толуен. Такие названия употребляют в английском языке, но в других языках пока еще сохраняется суффикс -ал, несмотря на то, что получается некоторая путаница с названиями спиртов и фенолов, которые по правилам ИЮПАК имеют суффикс -ол.

Двузамещенные бензолы образуют три изомера в зависимости от положения заместителей: орто-, мета- и парапроизводные (сокращенно о-, м- и п-) или соответственно 1,2-, 1,3- и 1,4-замещенные бензолы.

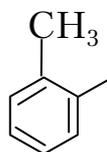
Названия остатков аренов образуют с помощью суффикса -ил (арил-). Для некоторых остатков сохранились тривиальные названия:



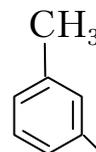
фенил-



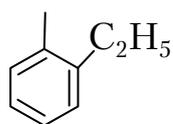
бензил-



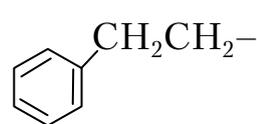
о-ТОЛИЛ-



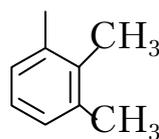
м-ТОЛИЛ-



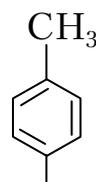
2-этилфенил-



фенэтил-

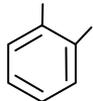


2,3-оксилил-

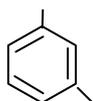


п-ТОЛИЛ-

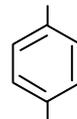
Названия двухвалентных остатков:



о-фенилен-



м-фенилен-

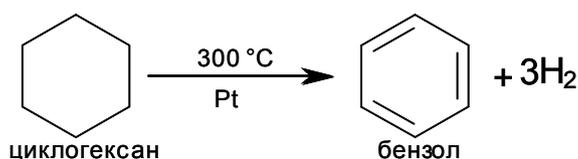


п-фенилен-

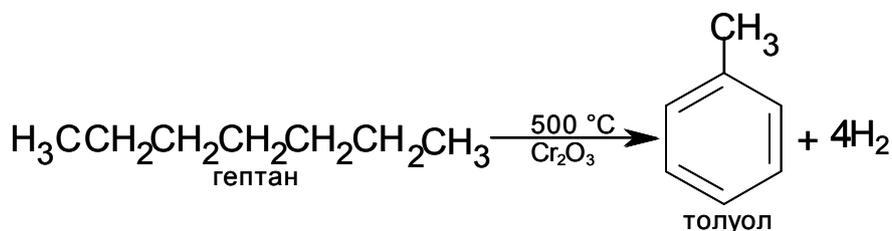
1.5.2. Методы получения

Арены бензольного ряда в промышленности получают при переработке каменного угля и нефти и алкилированием бензола. В лаборатории используют алкилирование и ацилирование с последующим восстановлением ацилпродукта.

Дегидрирование и дегидроциклизация. Важным синтетическим методом получения аренов является дегидрирование алканов и циклоалканов. Циклогексан легко превращается в бензол:



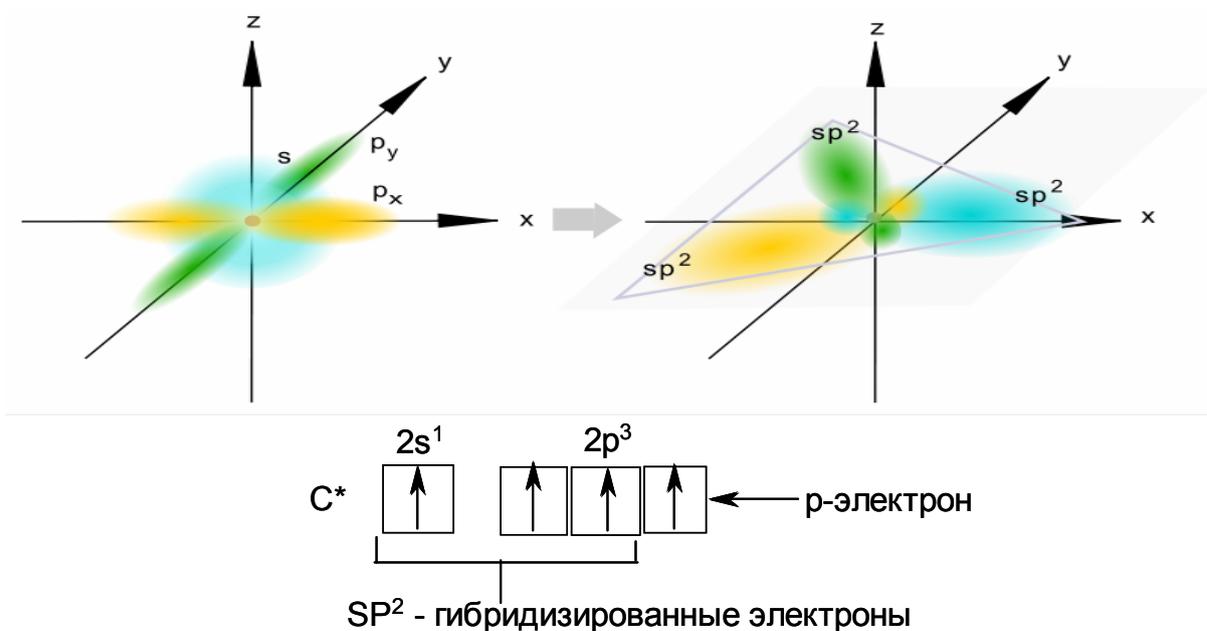
Алканы над оксидными катализаторами циклизуются и дегидрируются с образованием аренов:



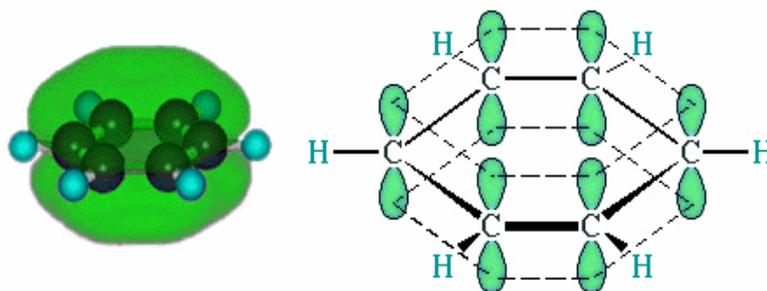
1.5.3. Химические свойства

Бензол и его гомологи являются бесцветными жидкостями и кристаллическими веществами со своеобразным запахом. Они легче воды и с весьма большими коэффициентами преломления света.

Современными исследованиями установлено, что молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода, находящиеся в состоянии sp_2 -гибридизации:



Три гибридизированных электронных облака образуют прочные σ -связи (две связи C-C и одна связь C-H), расположенные в одной плоскости, при этом p-электрон каждого атома углерода взаимодействует с p-электронами остальных атомов углерода бензольного кольца. В результате этого возникает единая сопряженная система π -связи всего бензольного кольца из объединенных (делокализованных) шести p-электронов:



Таким образом, в молекуле бензола существуют прочный скелет σ -связей и общая сопряженная система π -связи бензольного кольца, состоящего из шести негибридизированных p-электронов. Все связи между атомами углерода в этом кольце выровнены и имеют длину 0,139 нм, в то время как в обычных одинарных σ -связях длина связи C-C составляет 0,154 нм, а в двойных (алкенах) длина связи C=C составляет 0,133 нм.

Круговое сопряжение бензола в цикле дает большой выигрыш энергии – 150 кДж/моль. Эта величина соответствует энергии сопряжения, или энергии делокализации. Именно такую энергию надо затратить, чтобы разорвать π -связь из шести p-электронов бензольного кольца. В связи с этим молекулы бензола, несмотря на значительную ненасыщен-

ность водородом, очень прочны и выдерживают нагревание при отсутствии кислорода почти до 900 °С.

Большую стабильность бензольного кольца объяснил Э. Хюккель в 1931г. Правило Хюккеля гласит, что стабильными являются такие циклические планарные замкнутые сопряженные системы, которые содержат в цикле $(4n + 2)$ π -электрона, где $n=0, 1, 2, \dots$

Таким образом, бензол и его гомологи легко вступают в реакции замещения (как и алканы).

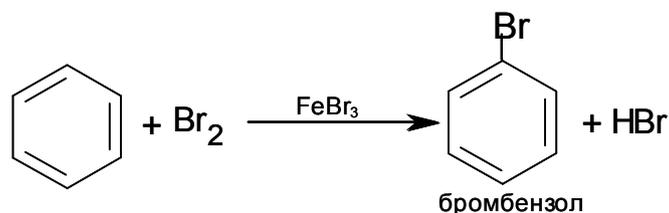
С большим трудом бензол и его гомологи вступают в реакции:

- окисления (бензол окисляется с большим трудом, а его гомологи легко, по углеводородному радикалу);
- присоединения.

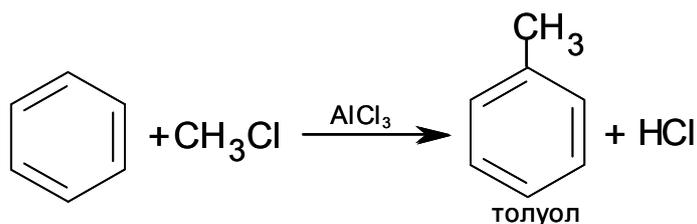
Совокупность таких химических свойств бензола и его гомологов принято называть проявлением ароматического характера химического соединения. Эта особенность присуща не только бензолу и его гомологам, но и ряду других органических соединений.

Реакции замещения.

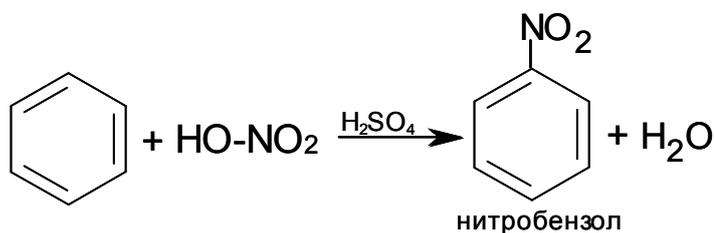
Галогенирование. Бензол и его гомологи хлорируются, бромруются и иодируются. Реакции способствуют катализаторы, поляризующие молекулу галогена: галогениды железа, алюминия и другие кислоты Льюиса. Иногда к реакционной смеси просто добавляют железные опилки. Так получают моногалогенбензолы, дигалогенбензолы и полигалогенбензолы:



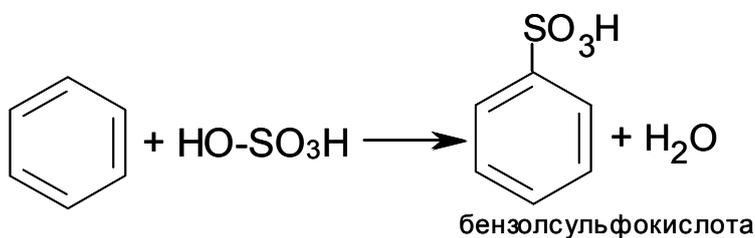
Алкилирование. Галогеналканы в присутствии галогенидов алюминия легко реагируют с бензолом и его гомологами с образованием алкилзамещенных бензолов и галогеноводорода (Ш. Фридель, Дж. Крафтс, 1877). Считают, что галогенид алюминия при взаимодействии с галогеналканом поляризует связь углерод – галоген, увеличивая, таким образом, электрофильность галогеналкана:



Нитрование. Бензол и его гомологи при взаимодействии со смесью азотной и серной кислот (нитрующей смесью) образуют нитросоединения.

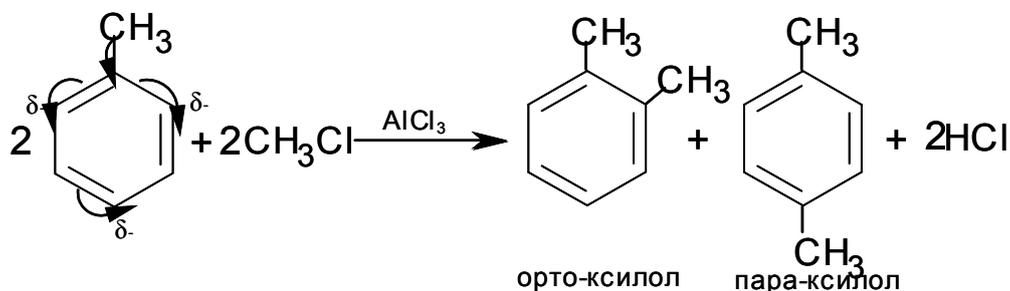


Сульфирование. При взаимодействии с серной кислотой или олеумом бензол и его гомологи образуют аренсульфоновые кислоты. Трудно сульфировается бензол, легче – толуол, ксилолы и другие гомологи бензола.



Во всех приведенных схемах реакций указаны монозамещенные продукты. Введение второго и последующих заместителей в бензольное кольцо зависит от степени влияния первого заместителя на ароматическую систему. Так, одни заместители ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и др.) увеличивают электронную плотность в бензольном кольце в орто- и пара- положениях относительно самих себя, то есть являются электронодонорными заместителями, или заместителями (ориентантами) первого рода.

В этих случаях реакции последующего электрофильного замещения облегчаются и могут протекать, в первую очередь, в орто- и паразположениях бензольного кольца:



Другие же заместители ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ и др.), наоборот, уменьшают электронную плотность бензольного кольца, особенно в орто- и паразположениях, поэтому последующие реакции электрофильного замещения затрудняются и протекают преимущественно в

Гексахлорциклогексан – бесцветное кристаллическое вещество. Известно восемь стереоизомеров гексахлорциклогексана с различным положением атомов хлора. Важным является изомер с тремя рядом расположенными экваториальными и тремя аксиальными атомами хлора (γ -изомер, «линдан»).

Смесь гексахлорциклогексанов долгие годы линдан широко применялась в качестве сильного инсектицида («гексахлоран»). Самым эффективным является γ -изомер. В наше время его применение запрещено ввиду его токсичных свойств и персистентности в почве и живых организмах.

1.5.4. Важнейшие представители

Бензол – наиболее широко применяющийся арен. Бензол широко используется в качестве растворителя. Он растворяет жиры, каучук, различные масла, нефтепродукты, лаки, полимеры. Вдыхание паров бензола постепенно вызывает отравление организма.

Толуол широко используется в химической промышленности, применяется в качестве растворителя в переработке пластмасс, при производстве лаков, типографских красок, резины и в качестве компонента для высокооктановых бензинов.

Ксилолы получают из продуктов сухой перегонки каменного угля. При этом выделяют ксилольную фракцию, состоящую из о-, м- и п-ксилола и небольшой примеси этилбензола. Подобную смесь ксилолов получают в процессе дегидроциклизации октанов. Смесь изомеров разделяют на чистые ксилолы различными методами, например кристаллизацией при низких температурах с последующей фракционной перегонкой.

Смесь ксилолов используют в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности и в качестве компонента высокооктановых бензинов. Нитрованием ксилолов получают исходное сырье для производства красителей; тринитроксилолы являются взрывчатыми веществами.

Кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола пропенем. В настоящее время кумол является важным промежуточным продуктом для получения фенола и ацетона из бензола и пропена по кумольному методу.

Стирол (винилбензол) в небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. В настоящее время стирол получают в промышленности в больших масштабах, главным образом дегидрированием этилбензола. Стирол легко полимеризуется с образованием полистирола – прекрасного электроизоляционного материала.

2. ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.1. Спирты (алканолаы, диолы, полиолы)

Спирты – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы ($-\text{OH}$). Их общая формула – $\mathbf{R(OH)_n}$.

2.1.1. Изомерия и номенклатура

В зависимости от количества спиртовых групп различают спирты одноатомные, двухатомные и другие, а в зависимости от характера углеводородного радикала – предельные, непредельные и ароматические (в ароматических спиртах гидроксогруппы находятся в боковой цепи). Кроме того, в зависимости от характера атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты подразделяют на первичные, вторичные и третичные.

По систематической заместительной номенклатуре названия спиртов получают из названия соответствующего углеводорода путем добавления к нему суффикса -ол (-диол, -триол и т. д.) и цифр, указывающих на местоположение гидроксогрупп.

При составлении названий спиртов, кроме систематической заместительной номенклатуры, часто используют радикально-функциональную номенклатуру. В этом случае спирт называют по углеводородному радикалу.

Т а б л и ц а 6

Алканолаы (спирты)

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
1	2	3
CH_3OH	метанол	метиловый спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	этанол	этиловый спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пропанол-1	пропиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	пропанол-2	изопропиловый спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутанол-1	бутиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропанол-1	изобутиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутанол-2	втор-бутиловый спирт

Окончание табл. 6

1	2	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пентанол-1	амиловый спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метилбутанол-1	изоамиловый спирт

Таблица 7

Диолы, Триолы и Полиолы (двух-, трех-, и полиатомные спирты)

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
HOCH_2OH	метандиол	
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	этандиол-1,2	этиленгликоль
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутандиол-1,4	1,4-бутиленгликоль
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	пропантриол-1,2,3	глицерин
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	бутантетраол-1,2,3,4	эритрит

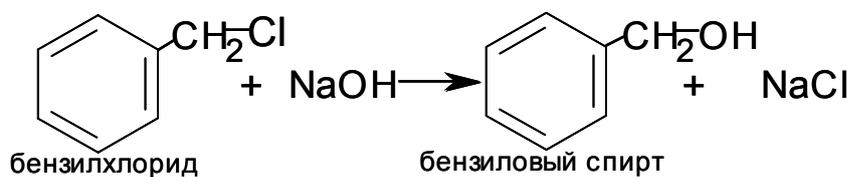
Изомерия спиртов связана с изомерией углеводородной структуры и местоположением гидроксогрупп.

2.1.2. Методы получения

Для получения алканолов используют галогеналканы, алкены, карбонильные соединения, элементарноорганические соединения, оксид углерода. Главные промышленные методы заключаются в присоединении воды к алкенам, гидрировании оксида углерода и карбонильных соединений и в ферментативной переработке углеводов.

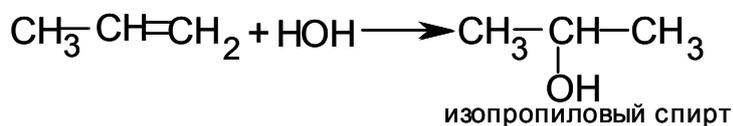
Ферментативные реакции. Некоторые простейшие алканолы образуются в результате ферментативного расщепления углеводов (полисахаридов, моносахаридов) – в процессе брожения. Таким путем в больших количествах получают этанол. В продуктах брожения в зависимости от исходного вещества и использованных микроорганизмов обнаруживают также пропанол, бутанол и 2-метил-бутанол-1.

Гидролиз галогеналканов. Галогеналканы при реакции с водой или щелочью легко образуют алканолы:



Присоединение воды к алкенам. Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии кислых катализаторов (серная кислота, фосфорная кислота, оксид алюминия или другой носитель, обработанный кислотами).

Кислота дает активный протон, который присоединением к молекуле алкена способствует присоединению молекулы воды:

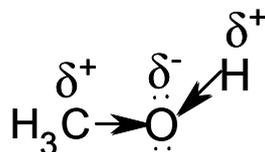


2.1.3. Химические свойства

Алканола являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с характерным запахом. Первые члены гомологического ряда алканолов имеют приятный запах, для бутанолов и пентанолов запах становится неприятным, раздражающим. Высшие алканола имеют приятный ароматный запах.

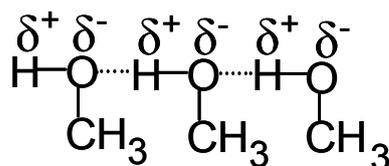
Двухатомные и многоатомные спирты представляют собой либо вязкие бесцветные жидкости (этиленгликоль, глицерин), либо твердые вещества (сорбит, пентаэритрит и т.п.), сладкие на вкус.

Алканола являются полярными соединениями. Они содержат в молекуле две полярные связи: С–О и О–Н. Диполи связей С–О и О–Н направлены в сторону атома кислорода.



Дипольные моменты связей показывают, что полярность связи О–Н значительно выше, чем связи С–О. Неподделенные электронные пары придают алканолам слабые электронодонорные свойства.

Своеобразными являются весьма высокая температура кипения спиртов. Она выше, чем для соответствующих йодалканов, несмотря на то, что молекулярная масса у алканолов значительно меньше. Это явление вызвано значительным межмолекулярным взаимодействием – ассоциацией молекул. Ассоциация осуществляется в основном за счет электростатического притяжения, в меньшей мере вследствие перекрывания орбиталей неподделенной электронной пары кислорода и орбитали водорода. Такое взаимодействие называют водородной связью (В. Латимер, В. Родебуш, 1920).



Энергия водородной связи значительно меньше энергий обычных химических связей.

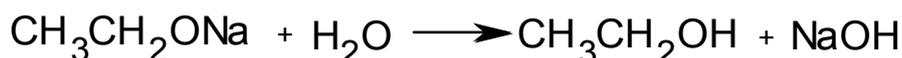
В результате такого строения спиртов их основными характерными реакциями будут:

- реакции замещения водорода активными (щелочными) металлами (свойства очень слабых кислот);
- реакции нуклеофильного замещения галогеноводородами и реакции образования простых и сложных эфиров;
- реакции окисления;
- реакции образования комплексных соединений (для многоатомных спиртов).

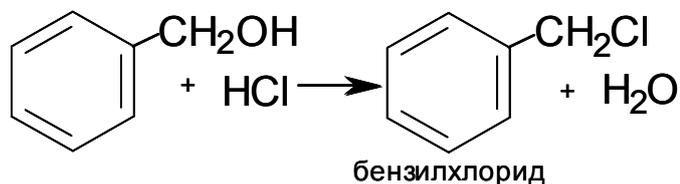
Реакции замещения водорода активными (щелочными) металлами (образование алкоголятов). Спирты обладают очень слабыми свойствами кислот:



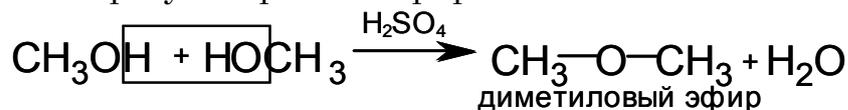
Алкоголяты щелочных металлов, как соли очень слабых кислот – спиртов – в водном растворе гидролизуются с образованием спирта и щелочи:



Реакции с отщеплением гидроксильной группы. При взаимодействии спиртов с галогеноводородами получают галогеналканы:

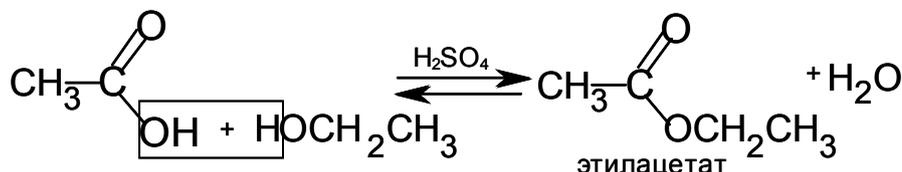


Реакции образования простых эфиров. Спирты в присутствии сильных кислот образуют простые эфиры:

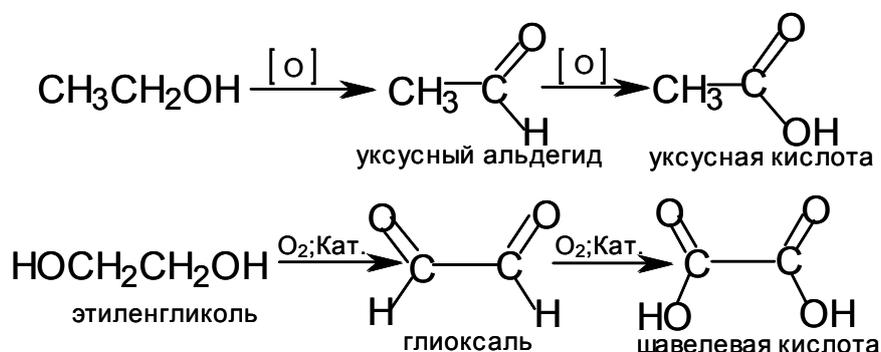


Эфиры образуются при условии, если кислота взята не в избытке, а температура реакции достаточно низка. В противном случае образуются алкены.

Реакции образования сложных эфиров (реакция «этерификации»). Прямую этерификацию спиртов карбоновыми кислотами проводят кипячением с минеральной кислотой в качестве катализатора. Реакция обратима, и поэтому выходы зависят от положения равновесия. Выходы можно увеличить, удаляя воду по мере ее образования.

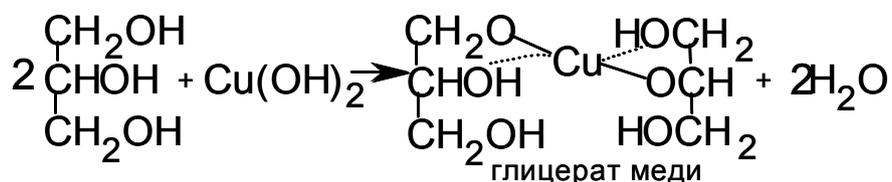


Окисление. Первичные и вторичные спирты окисляются. Продуктами окисления являются альдегиды или кетоны, карбоновые кислоты:



Окисление осуществляется кислородом в присутствии катализаторов (Cu, CuO) или различными неорганическими окислителями (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ и др.).

Реакции образования комплексных соединений (для многоатомных спиртов). Многоатомные спирты проявляют те же химические свойства, что и одноатомные. Их отличие заключается лишь в том, что за счет неподеленной пары электронов на атоме кислорода они образуют растворы комплексных соединений с гидроксидами меди и других тяжелых металлов (то есть проявляют склонность к комплексообразованию, или к образованию донорно-акцепторных связей):



(в формуле пунктиром выделены донорно-акцепторные ковалентные связи). Эта реакция служит для обнаружения многоатомных спиртов.

Спирты находят широкое применение на практике, и прежде всего, в качестве растворителей (метанол, этанол) и компонентов антифризов (этиленгликоль, глицерин). Все жидкие спирты, кроме глицерина,

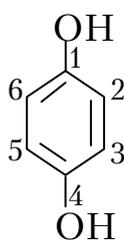
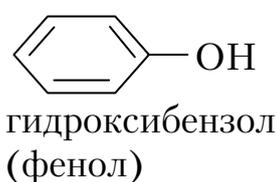
обладают высокой токсичностью. Особенно опасны этиленгликоль – $LD_{50} = 20...40$ г (LD_{50} – это летальная /смертельная/ доза для 50 % подопытных животных) и метанол. Окисление в организме этиленгликоля приводит к образованию щавелевой кислоты, малорастворимые соли которой (оксалаты кальция) блокируют работу почек, а окисление же метанола приводит к образованию токсичного формальдегида и довольно сильной муравьиной кислоты, вызывающей ацидоз (увеличение кислотности крови).

2.2. Фенолы

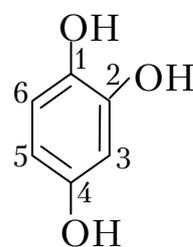
Фенолы (аренолы) являются гидроксильными производными аренов, содержащих гидроксильную группу у углеродного атома цикла. Их общая формула – $Ar(OH)_n$.

2.2.1. Изомерия и номенклатура

Названия фенолов образуют от названий соответствующих аренов, а наличие гидроксильной группы обозначают суффиксом -ол. Нумерацию начинают от углеродного атома при гидроксильной группе. При составлении названий фенолов используют префикс гидрокси- перед обозначением родоначальной структуры (бензол и др.):

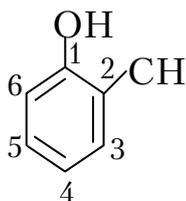


1,4-дигидроксибензол
(гидрохинон)

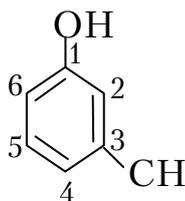


1,3,5-тригидроксибензол
(флороглюцин)

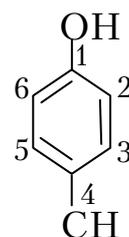
Однако, если родоначальной структурой является фенол, то и в конце названия ставят слово «фенол»:



2-метилфенол
(ортокрезол)



3-метилфенол
(метакрезол)

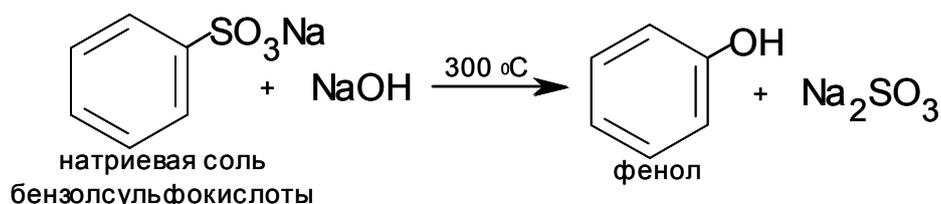


4-метилфенол
(паракрезол)

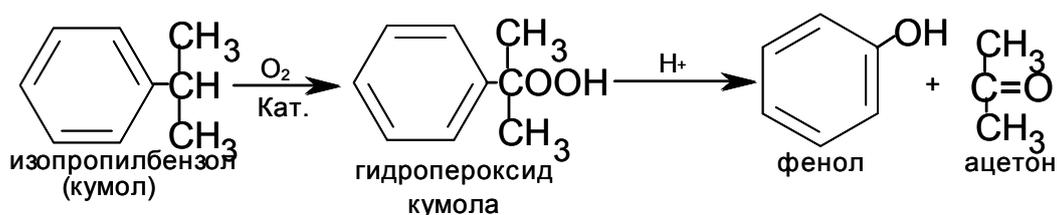
2.2.2. Методы получения

Фенол и его гомологи получают из продуктов коксования каменного угля (каменноугольной смолы и подсмольной воды), а также синтетически.

Получение из солей аренсульфоновых кислот. При сплавлении солей аренсульфоновых кислот со щелочью получаются феноляты и сульфиты.



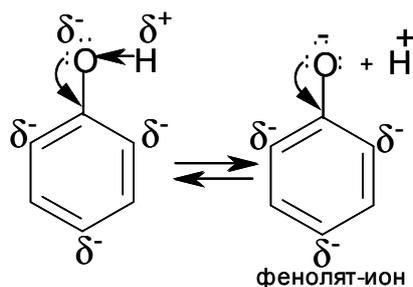
Кумольный метод. В 1942 г. Р.Ю. Удрис и П.Г.Сергеев нашли, что при расщеплении гидропероксида кумола (изопропилбензола) в присутствии серной кислоты образуются фенол и ацетон:



2.2.3. Химические свойства

Фенолы являются бесцветными жидкими или кристаллическими веществами с очень своеобразным, сильным и устойчивым запахом («карбильный» запах). В воде растворимы мало. При хранении на воздухе постепенно темнеют (окисление).

По химическим свойствам фенолы сильно отличаются от спиртов. Это связано с тем, что неподеленные электронные пары атома кислорода активно вступают во взаимодействие с объединенной π -связью бензольного кольца (положительный мезомерный эффект $+M$, разд. 8). Вследствие этого происходит увеличение полярности связи $O-H$ и фенолы легко диссоциируют в водных растворах, проявляя в отличие от спиртов кислотные свойства:



Кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов, однако сам фенол как кислота слабее угольной.

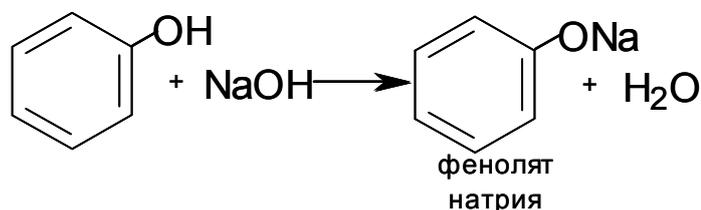
Гидроксильная группа относится к ориентантам (заместителям) первого рода, поэтому повышает реакционную способность бензольного кольца, облегчает тем самым реакции электрофильного замещения водорода в орто- и паразположениях при нитровании, сульфировании и галогенировании, протекающие при обычных условиях.

Таким образом, основными характерными реакциями для фенола будут:

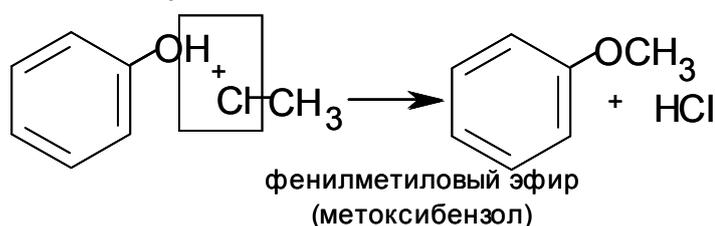
- реакции группы OH;
- реакции электрофильного замещения водорода (идут по бензольному кольцу);
- реакции поликонденсации.

Фенолы имеют очень характерную цветную реакцию: в водных растворах с FeCl_3 они дают красно-фиолетовое окрашивание. Предполагают, что окраска связана с образованием комплексных фенолятов с участием иона Fe(III) .

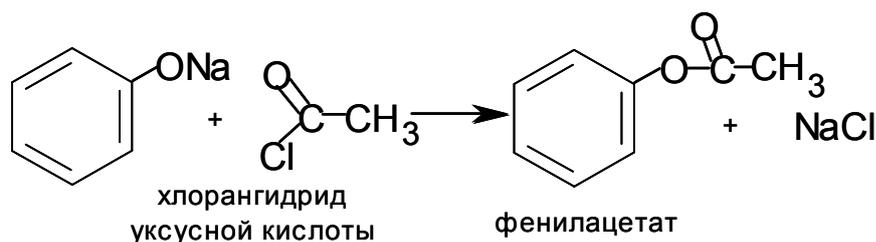
Реакции группы OH. Фенолы являются слабыми кислотами, но значительно более сильными по сравнению со спиртами. Все фенолы реагируют со щелочами, что невозможно для спиртов:



Сходство фенолов со спиртами заключается в возможности образования и теми и другими простых и сложных эфиров; при этом простые эфиры фенолов получают действием на них галогеналканов:

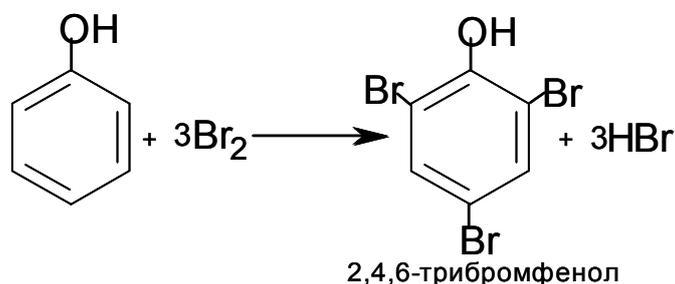


а сложные эфиры – действием на феноляты галогенангидридов карбоновых кислот:



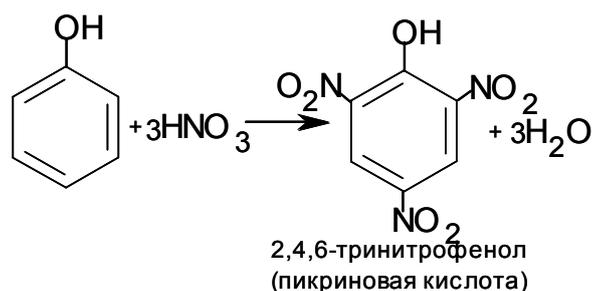
Реакции электрофильного замещения водорода.

Галогенирование. Фенолы взаимодействуют с электрофильными реагентами значительно легче, чем бензол, толуол.



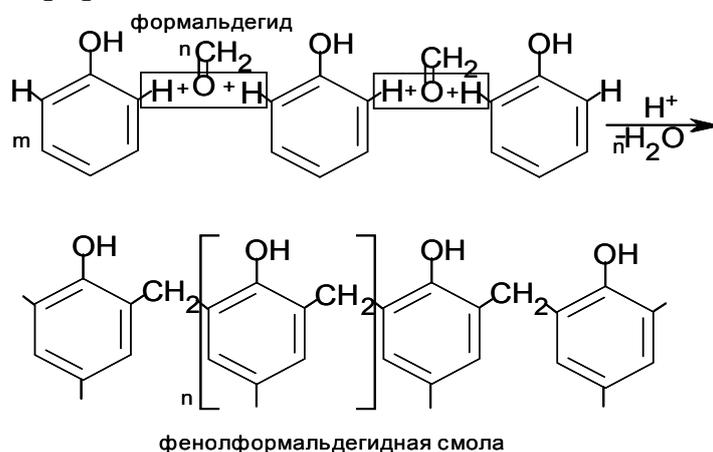
Конечным продуктом бромирования может быть пентабромфенол. Особенно легко происходит бромирование в разбавленных водных растворах – сразу образуется 2,4,6-трибромфенол.

Нитрование. При нитровании фенола получают нитрофенолы. Конечным продуктом нитрования является тринитрофенол (пикриновая кислота). Эта реакция осуществляется при комнатной температуре и использовании разбавленной азотной кислоты.



Пикриновую кислоту и ее соли – пикраты – используют как взрывчатые вещества, а также в аналитической химии для определения калия, натрия.

Реакции поликонденсации. Реакции конденсации фенолов с альдегидами (за счет атомов водорода бензольного кольца в орто- и паразположениях) имеют особое значение для производства клеев и смол. Например, с формальдегидом:

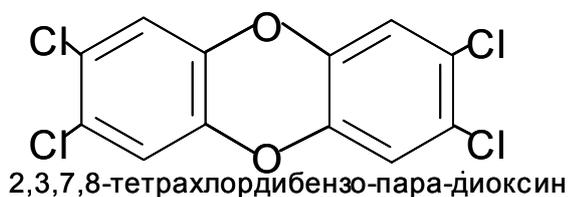


При этом в зависимости от соотношения исходных компонентов образуются либо плавкие и растворимые линейные полимеры (новолаки), либо разветвленные полимеры (резитолы), переходящие в терморезистивные резиты сетчатого строения.

Фенолы широко используются для синтеза многих органических соединений и для получения фенолформальдегидных смол, применяемых при изготовлении фанеры, древесностружечных плит (ДСП), древеснослоистых пластиков, лаков и т.д. Эти смолы относятся к крупнотоннажным продуктам.

Фенолы (особенно собственно фенол) являются высокотоксичными веществами, поражающими почки, печень, поджелудочную железу и сильно раздражающими дыхательные пути. Кроме того, они обладают выраженным канцерогенным действием, поэтому ПДК для фенола и его гомологов установлены весьма жесткие ($0,001 \text{ мг/дм}^3$). Вследствие этого в развитых странах быстро сокращается производство фенолформальдегидных смол с заменой их на полиэтилен и полипропилен.

Фенолы в естественных условиях образуются в процессе метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях. Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнителей, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. Хлорирование воды, взятой из таких водоемов, приводит к образованию полихлорфенолов, которые при кипячении (например, при приготовлении пищи) гидролизуются с образованием хлордиоксинов:



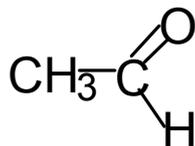
3. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Альдегиды и кетоны

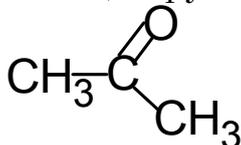
Карбонильные соединения являются производными углеводородов, в молекулах которых два водородных атома, находящихся у одного углеродного атома, замещены атомом кислорода. Таким путем получается группа $>C=O$, которую называют карбонильной группой или оксогруппой.

3.1.2. Изомерия и номенклатура

Если карбонильная группа связана с одним водородным атомом и одним углеродным атомом (в простейшем случае с двумя водородными атомами), то соединения называются альдегидами, а саму группу альдегидной:



Если карбонильная группа связана с двумя углеродными атомами, то соединения называются кетонами, а группа – кетогруппой:



Карбонильные соединения подразделяют в зависимости от числа карбонильных групп в молекуле и присутствия других функциональных групп. Так образуются три подгруппы:

- 1) монокарбонильные соединения;
- 2) дикарбонильные соединения;
- 3) карбонильные соединения с другими функциональными группами.

Номенклатура карбонильных соединений весьма многообразна. Используют как исторические названия, так и систематическую номенклатуру. Поэтому многие карбонильные соединения имеют несколько названий.

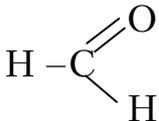
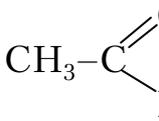
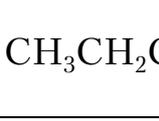
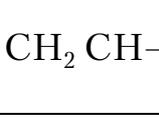
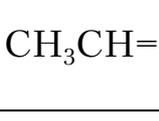
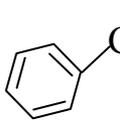
Альдегидную группу по систематической номенклатуре обозначают суффиксами -аль. Префиксы оксо- или формил- применяются, если в молекуле имеются более старшие группы, например $-SO_3H$, $-COOH$.

Многие альдегиды имеют тривиальные названия, которые произведены из названий карбоновых кислот, получаемых при окислении альдегидов, и содержат слово альдегид.

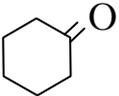
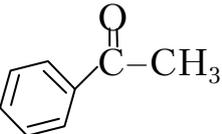
Кетонную группу по заместительной номенклатуре обозначают суффиксом -он или префиксом оксо- (кето-). Префикс применяется, если в молекуле имеются более старшие характеристические группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$. По радикально-функциональной номенклатуре названия кетонов состоят из названий углеводородных остатков в порядке алфавита и суффикса -кетон.

Т а б л и ц а 8

Альдегиды

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
1	2	3
	метаналь	формальдегид, альдегид муравьиной кислоты
	этаналь	ацетальдегид, альдегид уксусной кислоты
	пропаналь	пропионовый альдегид
	бутаналь	бутиральдегид, масляный альдегид
	пропеналь	акролеин
	бутен-2-аль	кротоновый альдегид
	бензальдегид	бензойный альдегид

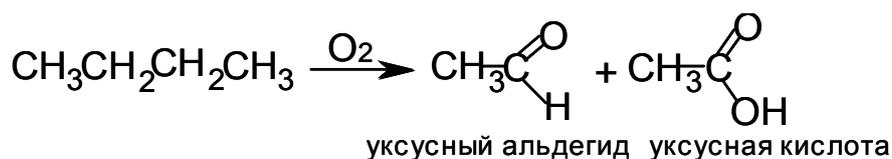
Кетоны

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	пропанон	ацетон, диметилкетон
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_3$	бутанон	метилэтилкетон
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	гексанон-2	бутилметилкетон
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	4-метилгексанон-2	
	циклогексанон	
	метилфенилкетон, ацетофенон	

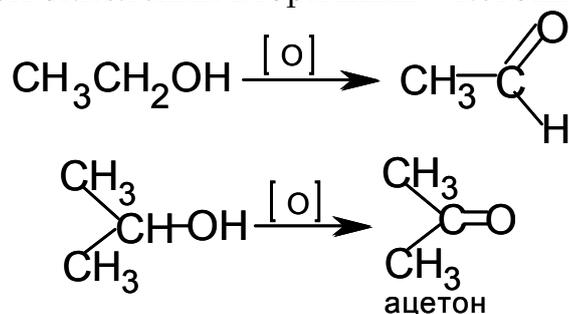
3.1.3. Методы получения

Альдегиды и кетоны получают реакциями окисления различных органических соединений, гидролиза дигалогеналканов, гидратации алкинов и др.

Окисление алкенов:



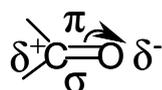
Окисление спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, при окислении вторичных – кетоны:



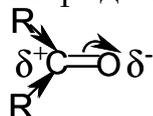
3.1.4. Химические свойства

По физическим свойствам низшие альдегиды (формальдегид, ацетальдегид и акролеин) при обычных условиях представляют собой газы с резким запахом. Акролеин, например, сообщает специфический резкий запах подгоревшим жирам. С ростом молекулярной массы закономерно растут температуры кипения и плавления альдегидов. Такое отличие от спиртов заключается в отсутствии водородных связей. Низшие альдегиды удовлетворительно растворяются в воде (30–40 %-й раствор формальдегида в воде называется формалином).

Карбонильная группа является сильно полярной группой. Причины полярности и поляризуемости кроются в особенностях строения карбонильной группы. Карбонильная группа образована из двух атомов с сильно различающимися электроотрицательностями. В образовании связи участвуют две орбитали каждого атома и можно говорить о σ - и π -связи (углеродный атом в sp_2 -гибридизации) со значительным смещением электронной плотности к электроотрицательному кислороду:



Кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, так как у них из-за положительных индуктивных эффектов радикалов снижен положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы:

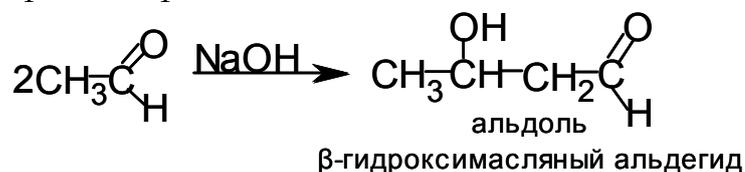


В связи с тем, что атом углерода становится активным электрофильным центром, для карбонильных соединений характерны следующие химические реакции:

- нуклеофильного присоединения;
- окисления (у кетонов идут только в жестких условиях, с разрывом связи C–C);
- полимеризации (для кетонов не характерны).

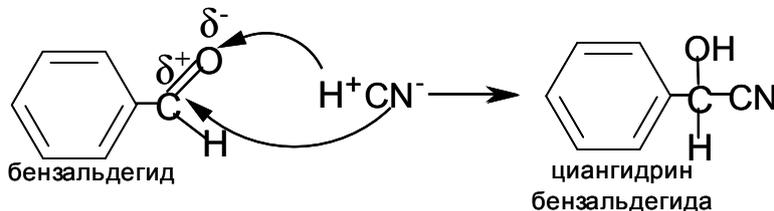
Реакции нуклеофильного присоединения. Легко протекают реакции присоединения нуклеофильных реагентов к карбонильной группе. Присоединяются как ионы, так и нейтральные частицы с электродонорным характером.

Альдольная конденсация. В реакции альдольного присоединения образуются β -гидроксикарбонильные соединения.



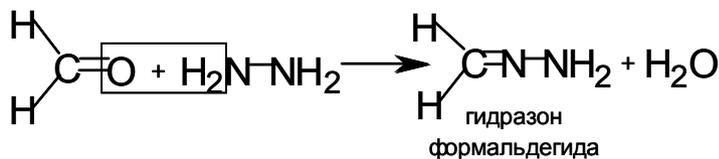
Продукты альдольного присоединения легко отщепляют молекулу воды и образуют ненасыщенные соединения (кетоновая конденсация).

Присоединение цианид-иона. К карбонильным соединениям присоединяется цианид-ион, генерируемый из циановодородной кислоты:



Циангидрины представляют собой удобный, нетоксичный путь создания запаса циановодородной кислоты в организме.

Присоединение гидразина. Реакция почти всегда заканчивается отщеплением воды от продукта присоединения и образованием соединений с двойной связью C=N.

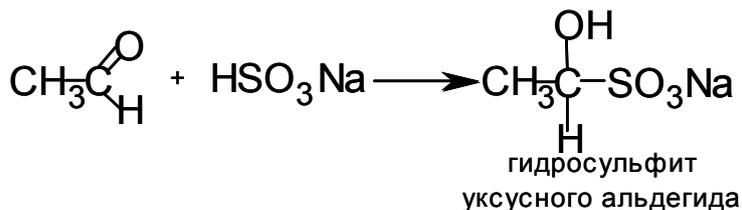


Гидразоны нашли применение в качестве пластификаторов и стабилизаторов полимеров, инициаторов полимеризации и т.д.

Присоединение гидроксиламина (H₂NOH). Перегруппировка Бекмана циклогексаноноксима является промышленным методом синтеза капролактама – мономера капрона (найлона-6):

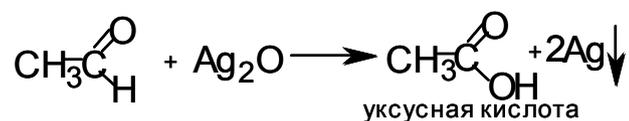


Присоединение сульфита натрия. Гидросульфиты присоединяются к альдегидам и кетонам с образованием «гидросульфитных соединений»:



Эти соединения хорошо кристаллизуются и применяются для очистки карбонильных соединений. В слабощелочной среде они расщепляются на карбонильное соединение и сульфит.

Реакции окисления. Альдегиды легко окисляются в соответствующие кислоты, например, с аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала):



Реакции серебряного зеркала используются для обнаружения альдегидных групп (так как более трудноокисляемые кетоны с указанными реагентами не взаимодействуют).

Кетоны окисляются с разрывом связи С–С растворами KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании.

Реакции полимеризации. В водных растворах формальдегид образует полимер, называемый параформом с $n = 8 \dots 100$. Параформ используется для изготовления на его основе лаков, клеев, синтетических смол.

Сухой газообразный формальдегид в присутствии катализаторов образует высокомолекулярный полиформальдегид, где $n = 40 \dots 120$ тыс. Полимеризация формальдегида напоминает полимеризацию алкенов.



Полиформальдегид характеризуется высокой стабильностью, сохраняет жесткость и механическую прочность до 120°C , стоек к истиранию, ударным нагрузкам, к органическим растворителям и маслам, хорошо поддается обработке. Пленки из полиформальдегида очень прочны. Полиформальдегид используют в качестве заменителя металлов и сплавов в конструкциях: для изготовления шестерен, вкладышей подшипников скольжения, деталей автомобилей, корпусов бытовой техники, электротехнических деталей и арматуры.

Из-за высокой реакционной способности альдегиды широко применяют при органическом синтезе, а также при производстве фенолоформальдегидных, карбамидоальдегидных и меламинальдегидных смол.

Из кетонов наибольшее применение находит ацетон, используемый главным образом в качестве растворителя многих органических материалов.

Многие альдегиды (особенно формальдегид) оказывают общетоксическое (поражение почек, печени, ЦНС, органов зрения и др.), сильное раздражающее, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действие. ПДК (предельно допустимая концентрация) для формальдегида установлена равной 0,012 мг/м³. Эти особенности альдегидов приводят к ограничению применения дешевых мочевиноальдегидных и фенолоформальдегидных смол, а также к поиску альтернативных органических полимеров, обладающих меньшей опасностью для здоровья человека.

3.2. Углеводы

Углеводы – один из главных классов природных органических соединений. Они служат основой жизни растений, животных и человека, а также сырьем для многих отраслей промышленности: текстильной, бумажной, винодельческой и пищевой.

Название «углеводы» было первоначально дано потому, что многие соединения этого класса (например, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ и крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$) имеют эмпирическую формулу $C_n(H_2O)_m$ и формально могут быть отнесены к «гидратам углерода». Однако в большинстве случаев это определение неприемлемо, так как оно не охватывает многие важные соединения (например, дезоксирибозу $C_5H_{10}O_4$ и 2-амино-2-дезокси-глюкозу $C_6H_{13}NO_5$). Тем не менее термин «углевод» остается общеупотребляемым. Его применяют к полиоксисоединениям, которые восстанавливают раствор Фелинга до или после гидролиза минеральными кислотами.

Углеводы условно можно разделить на три группы: моносахариды (например, глюкоза, ксилоза и фруктоза), олигосахариды (такие, как мальтоза и лактоза, образующиеся при объединении небольшого числа (2-10) остатков моносахаридов) и полисахариды (например, крахмал и целлюлоза, в которых комбинируется большое число моносахаридных единиц). Иногда для описания углеводов, содержащих небольшое число (1, 2 или 3) моносахаридных остатков, используется термин «сахар».

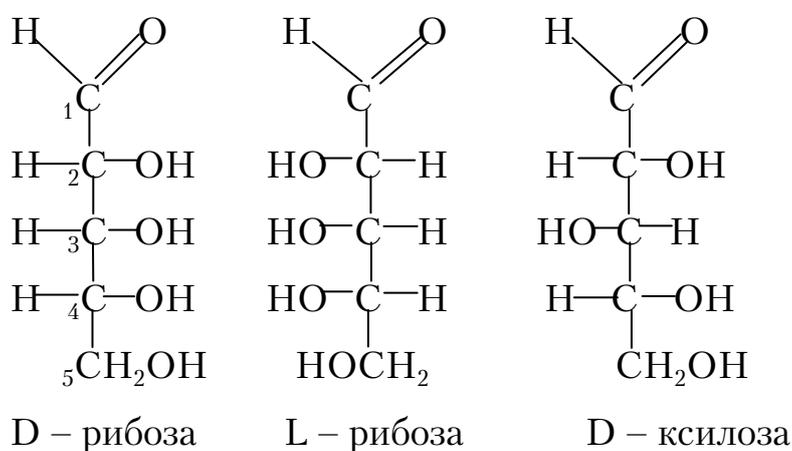
3.2.1. Моносахариды

Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические твердые вещества, сладкие на вкус.

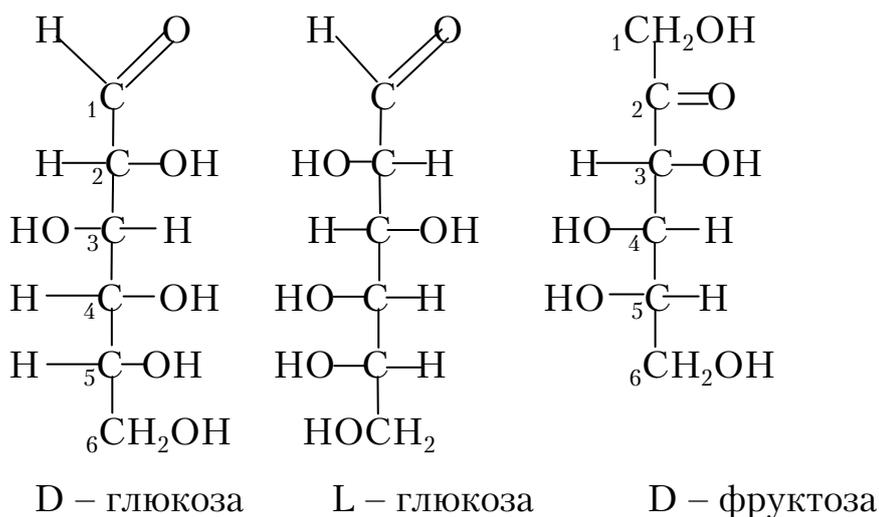
3.2.2. Изомерия и номенклатура

Моносахариды можно рассматривать как полиоксиальдегиды или полиоксикетоны и классифицировать как альдозы или кетозы в зависимости от того, содержат они альдегидную или кетонную группу. Их можно классифицировать также в соответствии с числом атомов углерода, которое в них содержится; например, пентоза – это моносахарид, содержащий пять атомов углерода, а гексоза – моносахарид, содержащий шесть углеродных атомов. Обе классификации часто объединяют. Тогда глюкоза будет альдогексозой (т.е. шесть атомов углерода и альдегидная группа), а фруктоза – кетогексозой (шесть атомов углерода и кетонная группа).

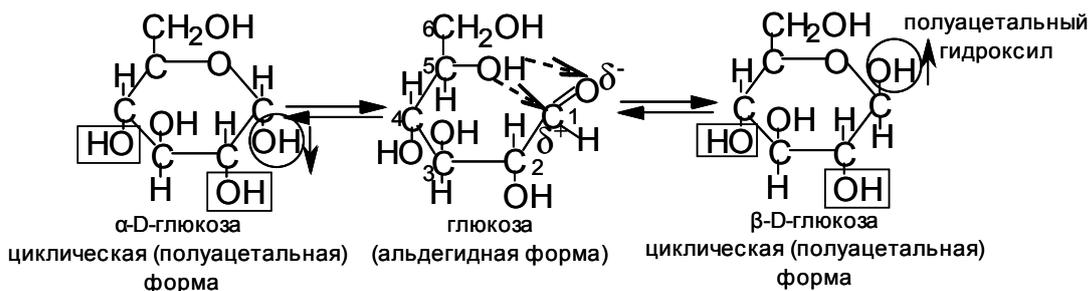
Пентозы



Гексозы

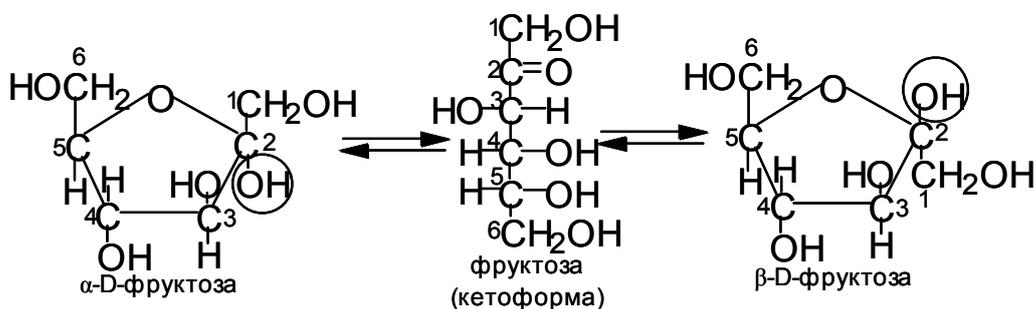


Поскольку альдегиды реагируют со спиртами, альдозы в действительности существуют не в виде полиоксиальдегидов, а в виде полуацеталей. Так, D-глюкоза циклизуется с образованием двух циклических полуацеталей, называемых α - и β -D-глюкозами:



В воде 99,8 % молекул глюкозы находятся в одной или другой из циклических форм, и только 0,2 % – в форме с открытой цепью.

Фруктоза также существует в виде открытой кетонной и двух циклических (α - и β -) форм.

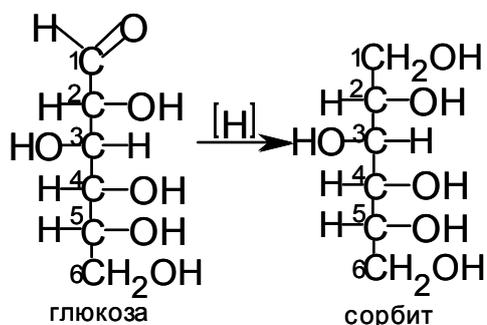


3.2.3. Химические свойства

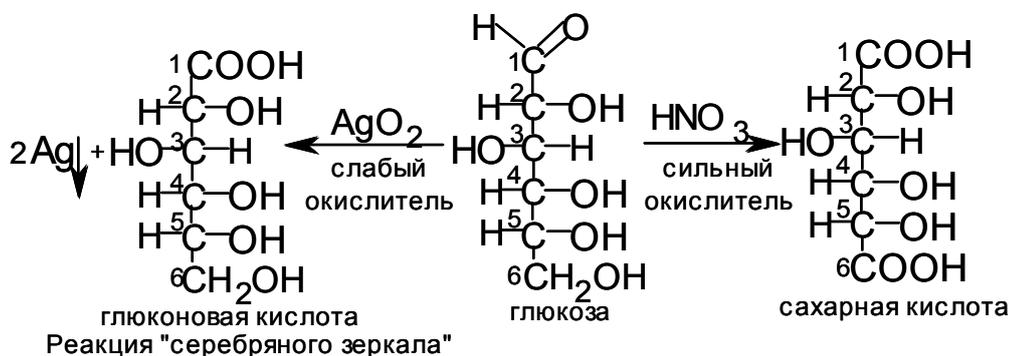
Химические свойства моносахаридов определяются присутствием в их молекулах карбонильной группы и спиртовых гидроксильных групп. Для моносахаридов наиболее характерными реакциями являются:

- нуклеофильного присоединения;
- окисления;
- реакции образования простых и сложных эфиров.

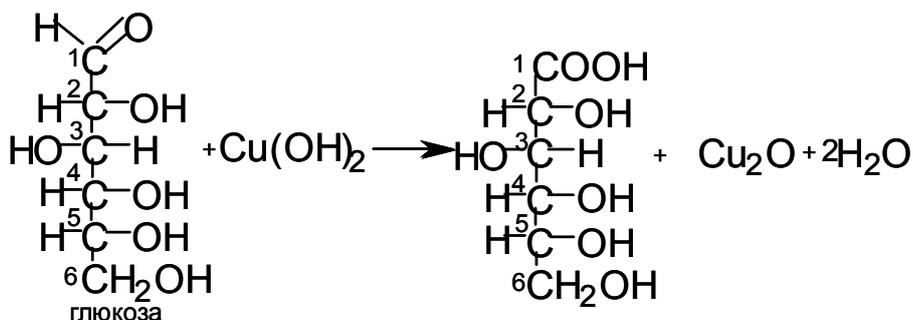
Гидрирование. Все моносахариды, подобно альдегидам и кетонам, при восстановлении образуют спирты. При гидрировании гексоз образуются шестиатомные спирты – гекситы. Так, глюкоза при этом переходит в шестиатомный спирт – сорбит.



Окисление. В зависимости от характера окислителя могут образовываться одноосновные (альдоновые) или двухосновные (сахарные) гидроксикислоты. Так, при окислении глюкозы образуется:

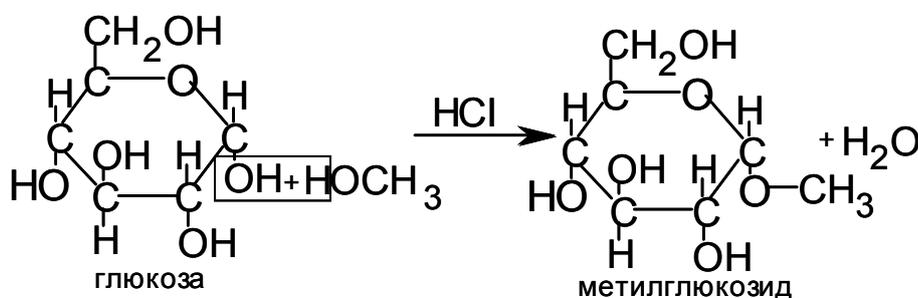


Все моносахариды – восстанавливающие сахара. Для них характерна реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с фелинговой жидкостью (ее основа $\text{Cu}(\text{OH})_2$).



Эти реакции являются качественными. Они характерны и для альдоз и, в противоположность кетонам, для кетоз (однако фруктоза, например, обладает значительно меньшими восстановительными свойствами).

Реакции образования простых эфиров. Гидроксильные группы моносахаридов (в первую очередь активный полуацетальный гидроксил) реагируют со спиртами с образованием простых эфиров.

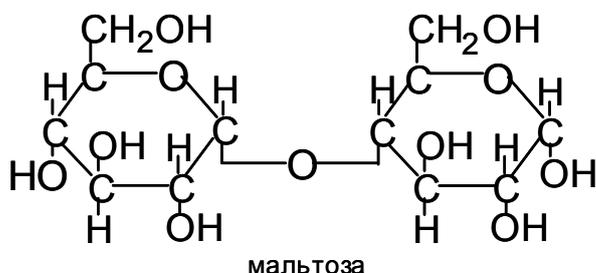


В результате образуется гликозид (в случае глюкозы – глюкозид). А связь радикала с углеродом (через кислородный мостик) называют гликозидной (глюкозидной связью).

3.3. Дисахариды

Молекула дисахарида содержит два остатка моносахаридов, которые соединены между собой кислородным мостиком, гликозидной связью, т.е. дисахариды являются гликозидами (простыми эфирами с участием гликозидной гидроксильной группы).

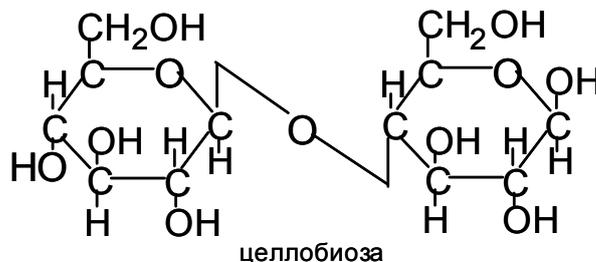
Гликозидная связь в дисахаридах может образоваться по-разному, в зависимости от типа гидроксильных групп, участвующих в образовании связи. Часть дисахаридов характеризуется гликозидной связью, которая образовалась из гликозидной гидроксильной группы и обычной гидроксильной группы второго моносахарида. В большинстве случаев гликозидную связь образует гидроксильная группа у 4-го углеродного атома. Таким образом, дисахарид имеет свободную гликозидную гидроксильную группу, обладает восстанавливающими свойствами. Восстанавливающие дисахариды принадлежат к типу мальтозы.



Мальтоза в небольших количествах содержится в некоторых растениях. Ее получают при ферментативной переработке крахмала.

Молекула мальтозы содержит два остатка α -D-глюкозы. Мальтоза легко растворяется в воде, имеет сладкий вкус. Ее используют в производстве вина и пива. Ферментативно мальтоза легко расщепляется до глюкозы. В организме человека также ферментативно легко расщепляется до глюкозы.

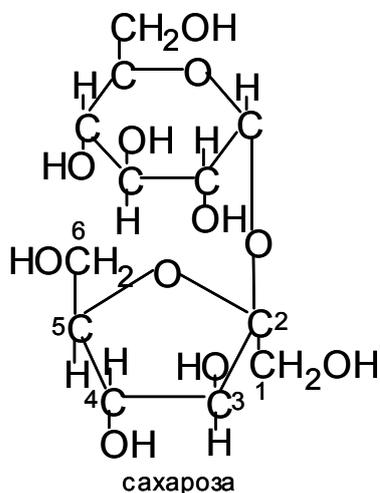
Целлобиоза – бесцветное кристаллическое вещество, легко растворяется в воде. Получают ее расщеплением полисахарида целлюлозы. Молекула целлобиозы содержит два остатка β -D-глюкозы.



В молекуле целлобиозы один остаток глюкозы по сравнению с мальтозой повернут на 180°. Целлобиоза ферментами дрожжевых гри-

бов не расщепляется, спиртового брожения не происходит (этиловый спирт не образуется). Целлобиоза не расщепляется в организме человека и в качестве пищевого продукта не может быть использована. Целлобиоза расщепляется до глюкозы только ферментом целлюлазой или кислотой. При сравнении свойств целлобиозы и мальтозы ясно проявляется огромное влияние пространственного строения молекулы на биохимические свойства.

Принципиально от других отличаются дисахариды, в образовании которых участвуют две гликозидные гидроксильные группы. Эти дисахариды не обладают восстанавливающими свойствами (не дают реакцию серебряного зеркала), так как нет гликозидной гидроксильной группы и нет возможности образования открытой карбонильной формы.



Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) известна с древних времен, впервые получена из сахарного тростника. Сахар был известен уже в древней Индии за 300 лет до нашей эры, в Европе сахар появился около 1500 г. В сахарной свекле сахарозу нашли в 1747 г. В настоящее время выращена сахарная свекла, содержащая 17–19 % сахарозы.

Сахароза представляет собой бесцветное кристаллическое вещество хорошо растворяется в воде, имеет сладкий вкус. Реакции серебряного зеркала и с реактивом Фелинга сахароза не дает. Молекула сахарозы образована из остатков α -D-глюкозы и β -D-фруктозы.

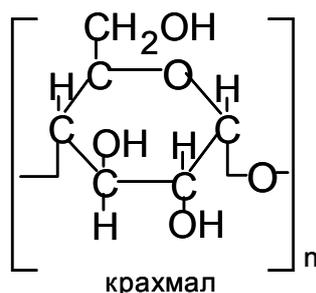
Сахароза при кипячении водных растворов в присутствии кислот гидрализуется и образуется смесь глюкозы и фруктозы (инвертированный сахар, искусственный мед).

Сахароза легко расщепляется ферментативно в организме человека и животных, сахароза является ценным пищевым продуктом и исходным для получения этилового спирта.

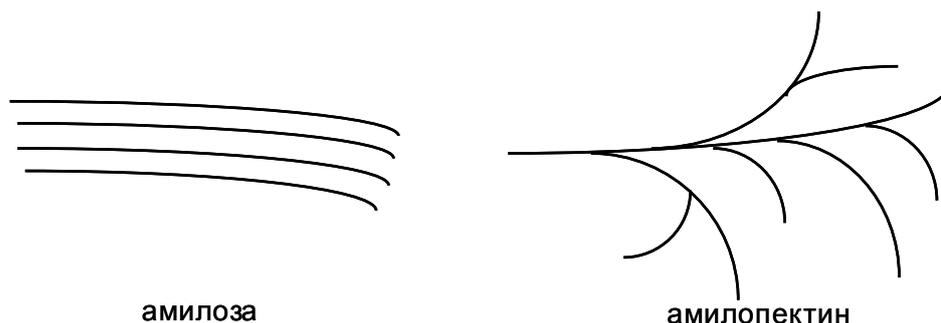
3.4. Полисахариды

Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых образованы из многих молекул моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.

Крахмал содержится в зернах растений и в картофеле. Обычно его выделяют из картофеля или кукурузных зерен. Крахмал образует микроскопические зернышки (20–100 мкм). В воде они набухают, распадаются и образуют вязкие растворы, клейстер (гели).



Крахмал является неоднородным полисахаридом и состоит из полисахаридов амилозы и амилопектина:



Большая неразветвленная макромолекула амилозы образована из остатков α -глюкозы, основным повторяющимся структурным звеном является α -мальтоза. Макромолекула амилозы свернута в спираль.

Макромолекула амилопектина разветвлена. В основе ее лежит цепь амилозы, с которой сшиты другие цепи амилозы с участием гидроксильной группы у 6-го углеродного атома и гликозидной гидроксильной группы. Молекулярная масса амилопектинов 100000-1000000 ед.

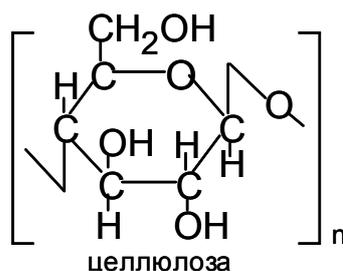
Очень характерным свойством крахмала является цветная реакция с йодом – появление интенсивной синей окраски (максимум поглощения при 620–650 нм).

Крахмал широко применяется в различных отраслях промышленности. Из него получают сироп и глюкозу, он является главной составной частью пищевых продуктов (хлеб, крупа, мука, картофель, кукуруза). Из крахмала в ферментативных процессах получают этиловый спирт, бутиловый спирт, молочную и лимонную кислоты и др.

Используют крахмал в текстильной промышленности и для изготовления красок и клеев.

Целлюлоза – широко распространенный в природе полисахарид. Она содержится в растениях. Примерами чистой целлюлозы являются хлопок, вата, фильтровальная бумага.

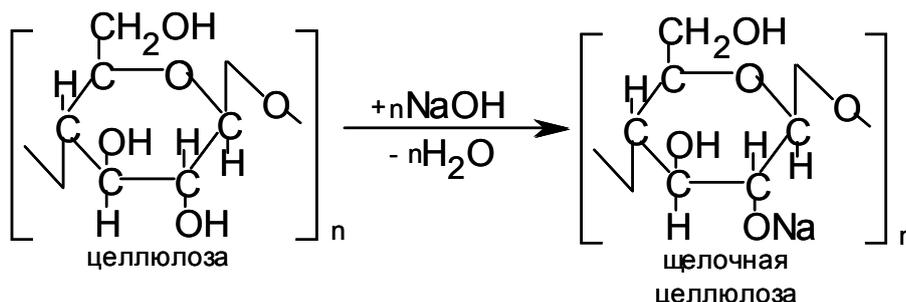
Макромолекула целлюлозы состоит в основном из остатков β-глюкозы, основным повторяющимся структурным звеном является целлобиоза:

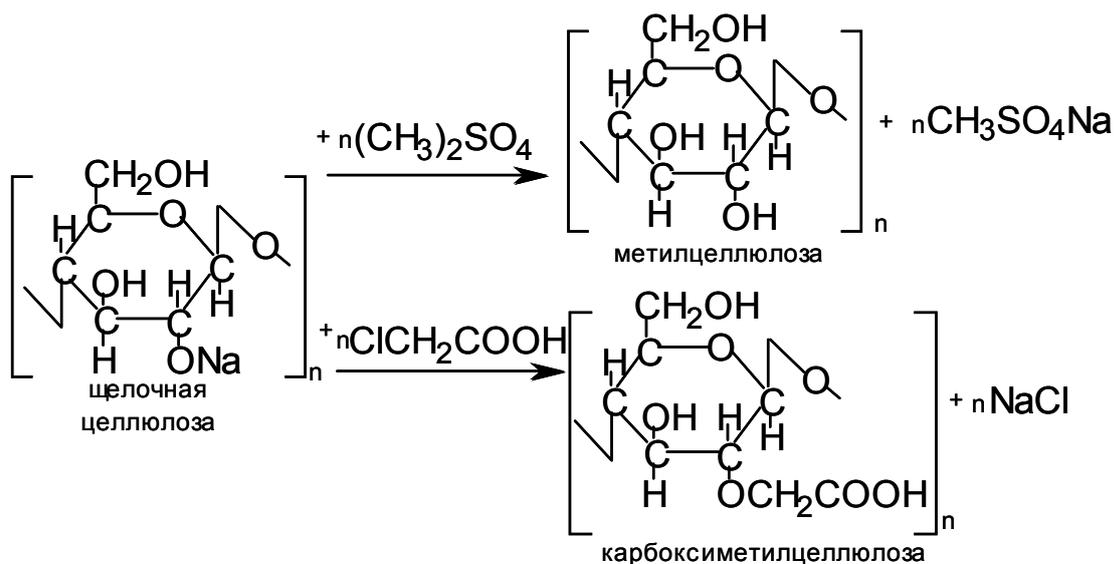


Макромолекулы целлюлозы расположены параллельно друг другу и связаны между собой межмолекулярными водородными связями, образуя волокна. Поэтому в отличие от крахмала целлюлоза в воде не набухает и не растворяется. Только при химическом взаимодействии с гидроксильными группами целлюлозы достигается ее набухание и в отдельных случаях растворение.

С химической точки зрения целлюлоза – многоатомный спирт, содержащий три гидроксильные группы в каждом моносахаридном звене. По этой причине целлюлоза способна образовывать с участием этих групп простые и сложные эфиры с разной степенью замещения.

Гидроксильная группа при втором атоме углерода из-за сильного отрицательного индуктивного эффекта (-I) со стороны ближайших атомов кислорода (полуацетального – в кольце и гликозидного – между кольцами) значительно поляризована и реагирует даже с щелочами (это свойство часто используют при ее первичной обработке). Переработку целлюлозы с целью получения ее простых эфиров проводят либо диметилсульфатом (сложным эфиром метанола с серной кислотой), либо хлоруксусной кислотой после предварительного получения щелочной целлюлозы:



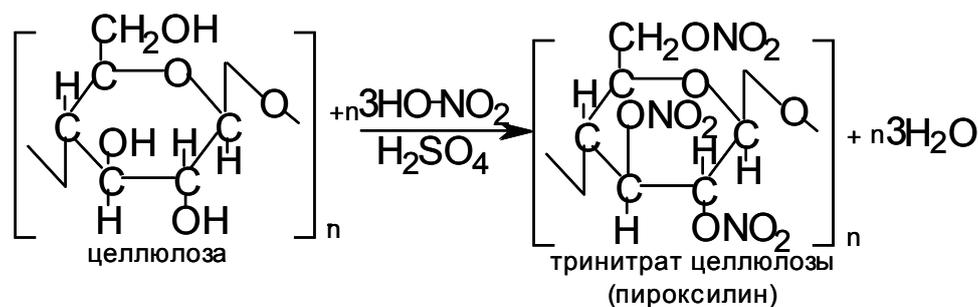


Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) применяется в качестве разнообразных добавок к моющим средствам и стабилизаторам эмульсий, а также к бетонам, так как она повышает их морозостойкость и водонепроницаемость. Широко используют КМЦ и для приготовления обойного клея.

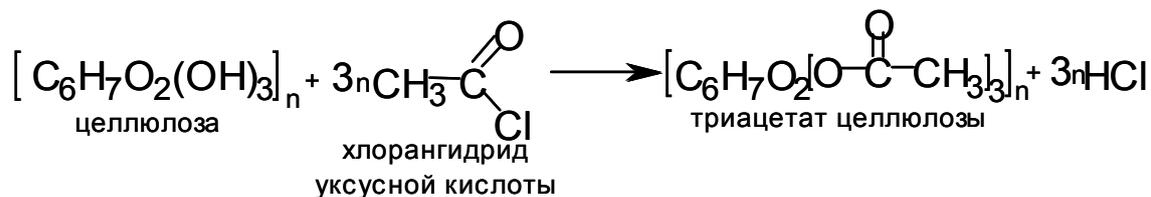
Из простых эфиров целлюлозы наибольшее применение получили метил-, этил- и бутилцеллюлоза. Эти эфиры используют для производства лаков и эмалей, обладающих большей прочностью и стойкостью, чем нитроцеллюлозные лаки. Метилцеллюлоза широко применяется в качестве клея и связующего при малярных и отделочных работах (в том числе и при рельефной отделке) после смешения ее с белым цементом. Бутилцеллюлозу используют при изготовлении электроизоляционных лаков, обоев, а также при пропитке тканей и бумаги.

Простые эфиры целлюлозы обладают поверхностно-активными свойствами и применяются в качестве добавок в бетоны и строительные растворы, а также в качестве загустителей эмульсий.

Сложные эфиры целлюлозы получают либо в присутствии серной кислоты, например, при производстве нитратов целлюлозы:



Либо действием на целлюлозу ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот, например, при производстве сложных эфиров.



Смесь моно- и динитратов целлюлозы (коллоксилин) применяют для получения нитролака (например, мебельного лака НЦ-218), а также для изготовления нитролинолеума. На практике широко используют нитрокраску и нитроэмали. Нитроцеллюлозу с максимальным содержанием азота называют пироксилином. Его используют для изготовления бездымного пороха и для других целей.

Из ацетатов целлюлозы производят ацетатное волокно (ацетатный шелк), негорючую киноленту и специальные лаки для изделий из дерева. На практике широкое применение находят смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и масляной кислотами (так называемые ацетобутираты) и др.

В больших количествах (сотни тысяч тонн в год) целлюлоза идет на изготовление бумаги.

3.4.1. Получение целлюлозы и ее экологические особенности

Целлюлозу получают в основном из измельченной древесины путем сульфитной варки (то есть древесину нагревают длительное время с раствором гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$); при этом второй основной компонент древесины – лигнин, представляющий собой сложную смесь природных соединений, в основном полифенольной природы, переходит в растворимое состояние (сульфолигнин), а целлюлоза остается в неизменном виде. Ее тщательно промывают и используют по назначению.

Производство целлюлозы относится к одному из наиболее экологически неблагоприятных. Так, на производство 1 т целлюлозы расходуется более 100 м^3 воды, загрязненной фенолами, лигносульфатами и прочими примесями.

В отвалах накоплены миллионы тонн лигнина, который еще мало используется на практике. В частности, из лигнина производят разнообразные декоративно-отделочные лигнопластики, но доля его потребления для этих целей весьма не велика.

Сульфитные щелоки, то есть растворы, остающиеся после деления целлюлозы, содержат до 15–20 % моносахаридов. Эти щелоки подвер-

гают сбраживанию, в результате которого получают лиловый спирт и ряд других органических соединений. Остающийся после отгонки спирта и упаривания концентрат, называемый сульфитно-дрожжевой бражкой (СДБ), обладает высокими поверхностно-активными свойствами и широко используется на практике. (Поверхностно-активные свойства СДБ придают в основном соли лигносульфоновых кислот: $\text{Ar-SO}_2\text{-ONa}$).

Наибольшее применение сульфитно-дрожжевая бражка находит в строительстве как пластифицирующая, воздухововлекающая добавка, придающая бетонам и строительным растворам высокую пластичность и удобоукладываемость, а после затвердевания – морозостойкость, газо- и водонепроницаемость, а следовательно, и долговечность. СДБ используют и при производстве абразивных изделий и керамики, а также при бурении скважин в глинистых растворах и т. д.

В целом целлюлозно-бумажные комбинаты (ЦБК) по-прежнему остаются, с точки зрения экологии, наиболее неблагоприятными производствами. В частности, Братский ЦБК на Байкале, несмотря на большие усилия по модернизации очистных сооружений, так и не вышел на предельно допустимый уровень выбросов (ПДВ), что осложняет экологическую обстановку значительной части озера.

Большую опасность для водохозяйственных объектов представляют затопленные леса и сплавная древесина, так как из них в воду поступает значительное количество высокотоксичных фенолов и продуктов гниения. (Фенолы легко хлорируются на станциях водоподготовки и образуют в последующем еще более опасные для человека хлордиоксины).

4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты являются производными углеводородов, содержащими в молекуле группировку $-\text{COOH}$, называемую карбоксильной группой.

Карбоксильная группа – наиболее «окисленная» характеристическая (функциональная) группа. Это можно легко проследить в ряду алкан – спирт – альдегид – кислота, получающемся при замещении атомов водорода в алкане на гидроксильные группы (увеличивается число связей $\text{C}-\text{O}$):

Карбоновые кислоты подразделяются в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле на:

- 1) монокарбоновые кислоты;
- 2) дикарбоновые и поликарбоновые кислоты.

Также карбоновые кислоты обычно подразделяют в зависимости от природы углеводородного остатка:

а) насыщенные карбоновые кислоты (производные алканов и циклоалканов):

б) ненасыщенные карбоновые кислоты (производные алкенов, алкинов, алкадиенов и других ненасыщенных углеводородов):

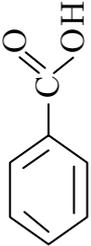
в) аренкарбоновые кислоты.

4.1.1. Изомерия и номенклатура

Названия карбоновых кислот образуют от названий родоначальных углеводородов с тем же числом атомов углерода, считая и атом углерода карбоксильной группы, и окончания -овая кислота. Нумерацию начинают от атома углерода карбоксильной группы. Если таким путем образовать название сложно, применяют второй способ. Название карбоновой кислоты образуют от названия углеводорода, содержащего карбоксильную группу в качестве заместителя, и окончания карбоновая кислота. Первый или меньший номер получает тот атом углерода, у которого находится карбоксильная группа (табл. 10, 11).

Многие карбоновые кислоты сохраняют тривиальные названия.

Монокарбоновые кислоты

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
1	2	3
HCOOH	метановая	муравьиная
CH_3COOH	этановая	уксусная
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропановая	пропионовая
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	бутановая	масляная
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	пентановая	валериановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)	гексадекановая	пальмитиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)	октадекановая	стеариновая
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	пропеновая	акриловая
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOH}$	2-метилпропеновая	метакриловая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)	цис-октадецен-9-овая кислота	олеиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$)	октадека-9,12-диеновая	линолевая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$)	октадека-9,12,15-триеновая	линоленовая
	бензолкарбоновая кислота	бензойная кислота

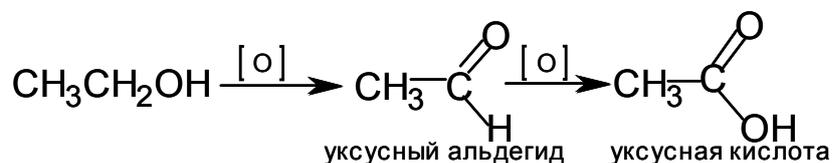
Двухосновные или дикарбоновые кислоты

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
HOOC – COOH	этандиовая (дикарбоновая)	щавелевая
HOOC – CH ₂ – COOH	пропандиовая (метандикарбоновая)	малоновая
HOOC – (CH ₂) ₂ – COOH	бутандиовая	янтарная
HOOC – (CH ₂) ₃ – COOH	пентандиовая	глутаровая
HOOC – (CH ₂) ₄ – COOH	гександиовая	адипиновая
HOOC – (CH ₂) ₅ – COOH	гептандиовая	пимелиновая
HOOC – (CH ₂) ₆ – COOH	октандиовая	пробковая
HOOC – (CH ₂) ₇ – COOH	нонандиовая	азелаиновая
HOOC – (CH ₂) ₈ – COOH	декандиовая	себациновая

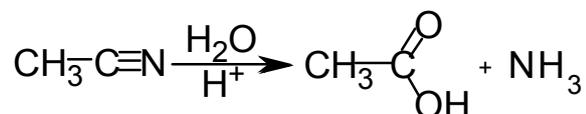
4.1.2. Методы получения

Карбоновые кислоты получают окислением органических соединений, гидролизом галогенпроизводных, путем превращения металлоорганических соединений. Промышленно важным методом является реакция карбонилирования спиртов, эфиров, галогеноуглеводородов. Известны также многие специфические методы получения карбоновых кислот.

Реакции окисления. Конечным продуктом окисления многих органических соединений являются карбоновые кислоты. Для окисления используют как кислород (воздух) в присутствии катализаторов (соли Co, Mn), так и другие неорганические (H₂O₂, CrO₃, KMnO₄, MnO₂, HNO₃, NO₂) и органические (пероксикарбоновые кислоты, гидропероксиды) окислители.



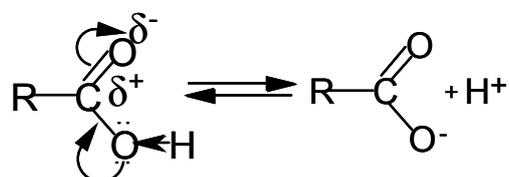
Реакции гидролиза. Карбоновые кислоты обычно получают гидролизом соединений, содержащих цианогруппу (нитрилы), иногда гидролизом сложных эфиров и амидов:



4.1.3. Химические свойства

Насыщенные монокарбоновые кислоты представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества с острым своеобразным запахом, высшие карбоновые кислоты ($C_{15}-C_{18}$) имеют слабый запах стеарина.

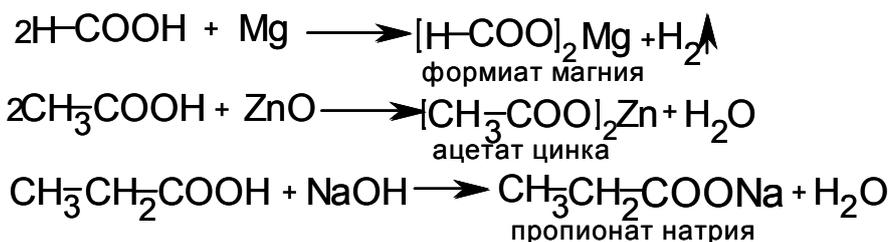
Химические свойства карбоновых кислот определяются строением карбоксильной группы. В этой группе электронная плотность связи O–H смещена к атому кислорода, имеющему большую электроотрицательность. В свою очередь под влиянием поляризованной карбонильной группы такое смещение усиливается еще в большей степени. В результате облегчается отрыв атома водорода в виде протона – происходит процесс кислотной диссоциации:



Для карбоновых же кислот характерны реакции:

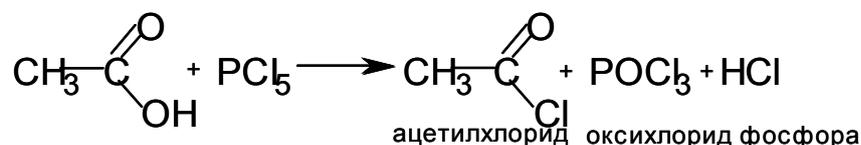
- взаимодействия с металлами, оксидами и основаниями металлов;
- нуклеофильного замещения группы –ОН (образование сложных эфиров со спиртами, амидов, галогенангидридов и ангидридов);
- окисления (для муравьиной кислоты);
- реакции углеводородного радикала.

Кислотные свойства карбоновых кислот. Карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами, что и отражено в названии. Они вступают во взаимодействие с металлами, их оксидами, со щелочами или основаниями, образуя соли:



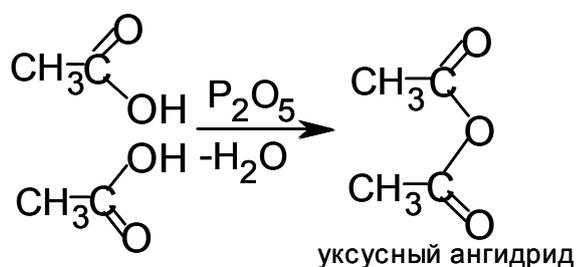
Нуклеофильное замещение группы –ОН

Образование галогенангидридов. Галогенангидриды – продукты замещения гидроксильных групп в карбоксиле на галоген. Они образуются при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора:



Ацетилхлорид широко используется в органическом синтезе в качестве ацилирующего агента для введения в синтезируемую молекулу ацетильной группы (ацетила) при этерификации, ацилировании аминов и т. п.

Образование ангидридов. При отнятии молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты образуется ее ангидрид:



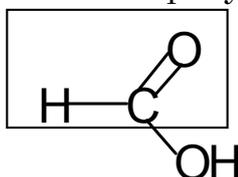
Уксусный ангидрид используется в органическом синтезе в качестве ацилирующего и водоотнимающего агента.

Образование сложных эфиров. Карбоновые кислоты и спирты в присутствии минеральных кислот образуют сложные эфиры:

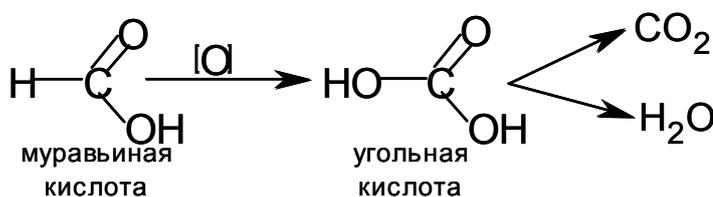


В образовании сложных эфиров, входящих в состав жиров, могут принимать участие разные высшие жирные кислоты, но из спиртов – только один – глицерин. Поэтому эти эфиры называют глицеридами.

Реакции окисления. Муравьиная кислота в отличие от всех других карбоновых кислот содержит атом водорода у углеродного атома, т.е. формально в молекуле муравьиной кислоты присутствует альдегидная группа.



Вследствие этого муравьиная кислота обладает восстанавливающими свойствами, при действии окислителей превращается в CO_2 и H_2O :



Широко распространена в природе, в виде сложных эфиров с глицерином входит в состав жиров.

Пальмитиновая кислота и ее производные используются в качестве поверхностно-активных веществ (моющих средств и др.). Ее натриевая соль называется мылом.

Стеариновая кислота – бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом стеарина. Ее эфиры с глицерином входят в состав жиров. Стеариновую кислоту в смеси с пальмитиновой используют в производстве свечей, их натриевые соли являются обыкновенным мылом. В органическом синтезе стеариновую кислоту используют для получения других поверхностно-активных веществ.

Производные пальмитиновой и стеариновой кислот принадлежат к важным природным веществам – липидам.

Олеиновая кислота представляет собой маслянистую бесцветную жидкость. Распространена в природе, в виде сложных эфиров глицерина входит в состав растительных масел. Например, оливковое масло содержит 70–85 % триолеата глицерина. Соли олеиновой кислоты являются мылами.

Бензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество хорошо кристаллизуется, легко возгоняется. Впервые была выделена из природных продуктов – бензойной смолы. В промышленности ее получают окислением толуола.

Бензойную кислоту используют как исходное вещество для получения красителей, душистых и лекарственных веществ. Она обладает бактерицидными свойствами. Бензоат натрия используют при консервировании пищевых продуктов.

5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

5.1. Амины

Амины принадлежат к производным аммиака, в котором атомы водорода замещены углеводородными остатками. Замещенные соли аммония, в свою очередь, являются производными иона аммония.

5.1.1. Классификация, изомерия и номенклатура

Номенклатура аминов основывается на названии углеводородных остатков или углеводорода и слова «амин». Если к атому азота присоединены различные углеводородные остатки, за основу названия принимают название самой длинной углеродной цепи, непосредственно связанной с атомом азота. Группа $-\text{NH}_2$ называется аминогруппой, группы $-\text{NHR}$ и $-\text{NR}_2$ – алкиламино- и диалкиламиногруппами, но в образовании названия амина эти обозначения применяются только в сложных структурах. Для многих аминов сохраняются тривиальные названия.

Т а б л и ц а 1 2

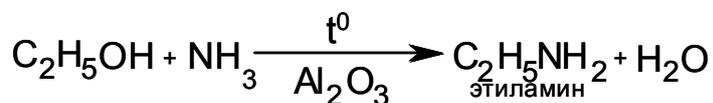
Амины

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
CH_3NH_2	метанамин	метиламин
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	N-метилметанамин	диметиламин
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	N,N-диметилметанамин	триметиламин
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	фениламин	анилин
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	N-метилфениламин	N-метиланилин
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-диметилфениламин	N,N-диметиланилин

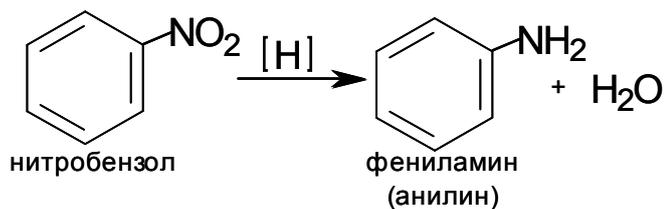
5.1.2. Методы получения

Для получения аминов и их аналогов применяют реакции алкилирования аммиака и аминов, восстановление некоторых азотсодержащих соединений и специальные методы.

Алкилирование аммиака и аминов. При взаимодействии аммиака с галогеналканами или спиртами получают соли аммония и амины. Реакцию открыл А. Гофман в 1850 г.



Реакции восстановления. При восстановлении нитросоединений можно получить амины.



Это реакция Зинина – метод получения ароматических аминов восстановлением нитросоединений.

5.1.3. Химические свойства

Амины в обычных условиях являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным запахом, напоминающим аммиак. При большом разбавлении запах напоминает запах рыбы.

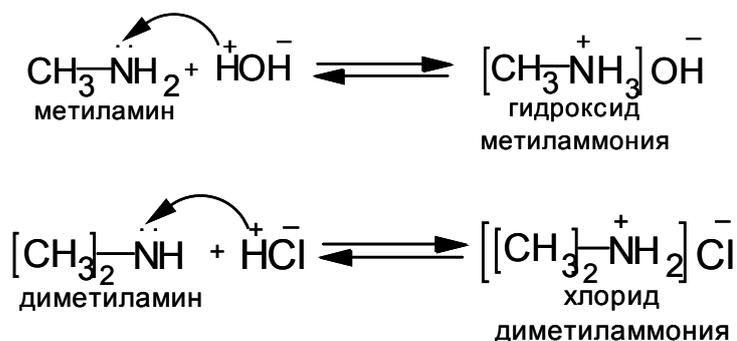
Свойства аминов определяются аминогруппой, азот которой содержит неподеленную пару электронов. Поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства.

По сравнению с аммиаком все амины и их аналоги являются более сильными основаниями (кроме фениламина). При этом вторичные амины являются более сильными основаниями, чем первичные амины. Здесь ясно выражается электронодонорный эффект углеводородных радикалов. Вторичные и третичные амины (диэтиламин, триэтиламин) – самые сильные органические нейтральные основания и их широко используют в органическом синтезе в качестве основных катализаторов.

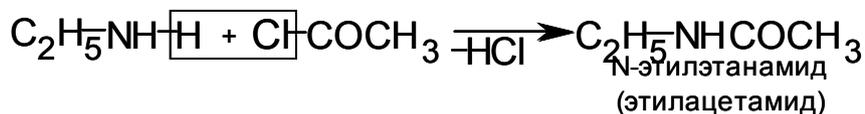
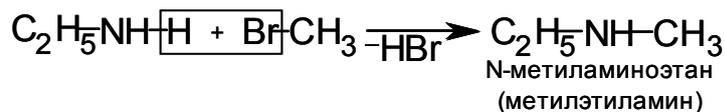
Таким образом, для аминов характерны реакции:

- взаимодействие с кислотами с образованием солей (основные свойства);
- реакции электрофильного замещения.

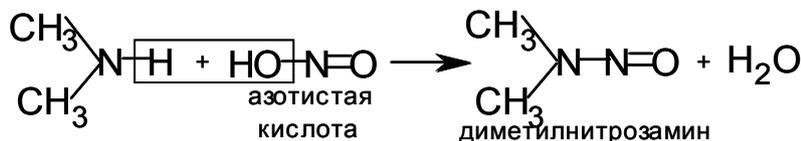
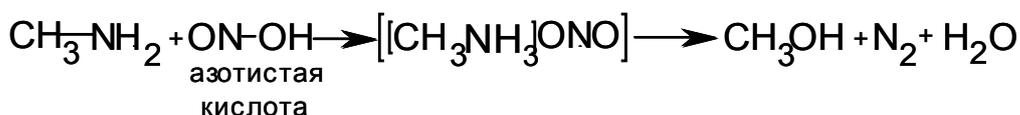
Основные свойства. В водных растворах амины, присоединяя протон, образуют аммонийные соединения:



Реакции электрофильного замещения. Амины вступают в реакции алкилирования и ацилирования:



Азотистая кислота реагирует с первичными и вторичными аминами с выделением в первом случае азота и образованием спиртов, а во втором – нитрозаминов:



С третичными аминами в обычных условиях азотистая кислота образует соли.

5.1.4. Важнейшие представители аминов

Метиламин – бесцветный газ с острым запахом, подобным запаху аммиака, а при большом разбавлении напоминающим запах селедочного рассола. Метиламин применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ, красителей и поверхностно-активных веществ.

Диметиламин – газ с неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Его используют в синтезе лекарственных веществ и растворителей (диметилформамид). Применяют в качестве ускорителя вулканизации каучука.

Высшие амины (C₁₂–C₂₀) можно вводить в уплотняющие составы, замазки, дорожные покрытия и т.д. Также их применяют в лакокрасочной резиновой промышленности.

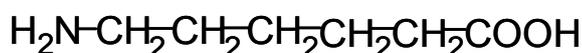
5.2. Аминокислоты

Производные карбоновых и дикарбоновых кислот с одной или несколькими аминогруппами в молекуле составляют важную группу органических соединений – аминокислот, или просто аминокислот.

5.2.1. Классификация, изомерия и номенклатура

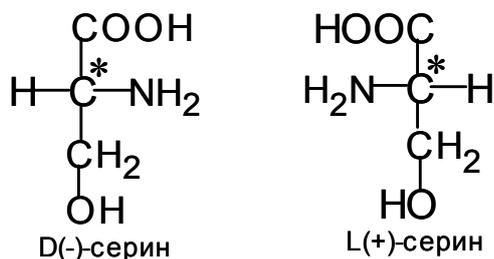
В молекулах аминокислот могут содержаться и более одной амино- и карбоксильной группы, т.е. кроме моноаминомонокарбоновых кислот бывают моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые кислоты и т.д. Встречаются аминокислоты, содержащие в молекуле гидрокси- и тиольные (SH) группы. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе различают α , β и γ -аминокислоты.

Аминокислоты обычно имеют тривиальные названия. Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слова амино-. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами:



6-аминогексановая кислота

Кроме того, все природные аминокислоты, кроме аминокислоты, содержат асимметрические атомы углерода (*), поэтому они имеют оптические изомеры (антиподы). Различают D- и L-ряды аминокислот:



Следует отметить, что все аминокислоты, входящие в состав белков, относятся к L-ряду.

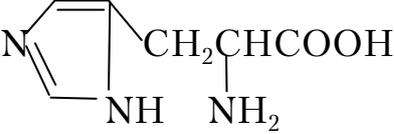
Т а б л и ц а 13

Аминокислоты

Формула	Сокращения	Название
1	2	3
Нейтральные аминокислоты		
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	глицин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	аланин
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	серин

Продолжение табл. 13

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{HSCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CySH	цистеин
$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{SCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CyS CyS	цистин
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	треонин*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Met	метионин*
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Val	валин*
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	лейцин*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ileu	изолейцин*
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Phe	фенилаланин*
$\begin{array}{c} \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Tyr	тирозин
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Trp	триптофан*
$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9\text{N} \\ \\ \text{NH} \quad \text{COOH} \end{array}$	Pro	пролин

1	2	3
Кислые аминокислоты		
$\text{HOOCCH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}}$	Asp	аспарагиновая кислота
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}}$	Glu	глутаминовая кислота
Основные аминокислоты		
$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}\text{CHCOOH}$	Lys	лизин*
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}}$	Arg	аргинин
	His	гистидин

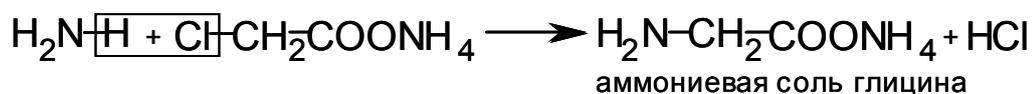
* – незаменимые аминокислоты

5.2.2. Методы получения

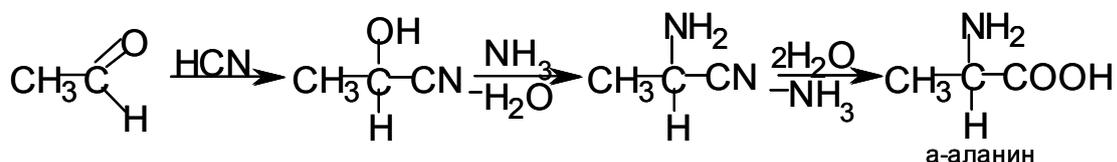
α -аминокислоты получают из природных веществ и синтетически.

Белки при гидролизе в водных растворах в присутствии кислоты дают смесь α -аминокислот. Из этой смеси различными способами можно выделить индивидуальные α -аминокислоты. Все полученные из белка α -аминокислоты (кроме аминокусусной кислоты) являются оптически активными.

Для синтеза аминокислот исходными веществами могут быть α -галогенкарбоновые кислоты, альдегиды, галогенуглеводороды; α -галогенкарбоновые кислоты легко реагируют с аммиаком и образуют соли аминокислот:



Альдегиды реагируют с цианистым водородом и аммиаком, образуя нитрилы α -аминокислот. В качестве реагента применяют смесь KCN и NH_4Cl (метод Штреккера – Зелинского, 1906):

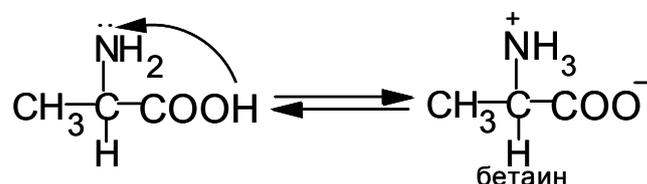


Гидролиз нитрила дает α -аминокислоту.

5.2.3. Химические свойства

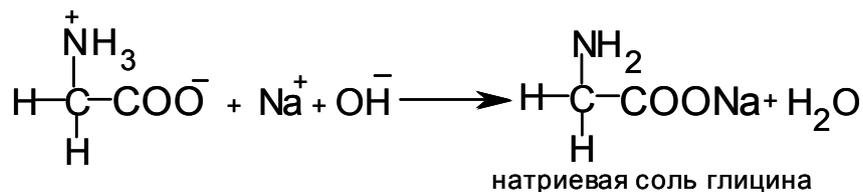
Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворяющиеся в воде, труднее – в органических растворителях, некоторые из них имеют сладкий вкус. Для них характерны высокие температуры плавления (плавятся с разложением).

Молекулы аминокислот обладают двумя функциональными группами, противоположными по характеру: кислой карбоксильной группой и основной аминогруппой. Это создает возможность образования внутренних солей – бетаинов.

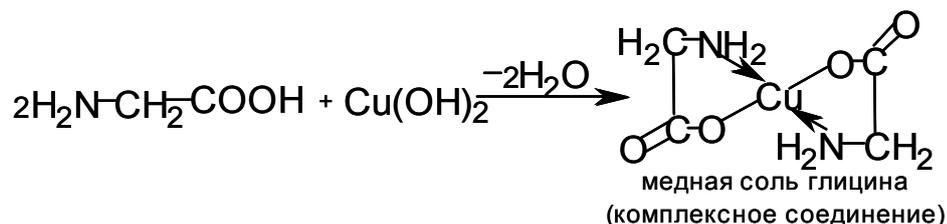


Имеется определенное значение pH, при котором содержание бетаина наибольшее. Это значение определяется на основе измерения электропроводности раствора аминокислоты при различных pH. Наименьшая электропроводность наблюдается при наибольшем содержании бетаина. Это значение pH называется изоэлектрической точкой и обозначается pHi. Для α -аминокислот pHi ~ 6,1.

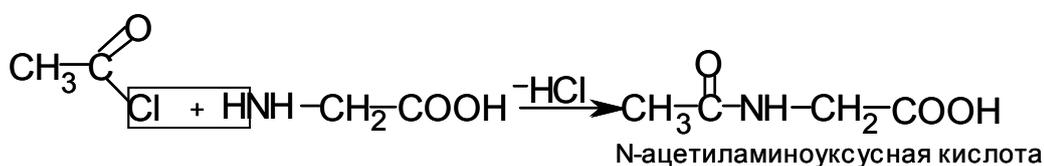
Реакции карбоксильной группы. Аминокислоты существуют в виде внутренних солей, с основаниями они образуют обычные соли:



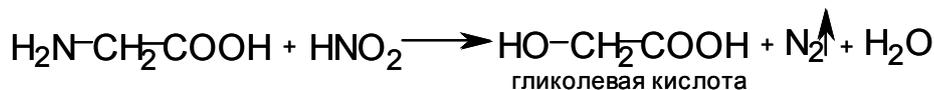
С ионами тяжелых металлов аминокислоты образуют соли, в которых осуществляется внутрикмоплексная связь:



Реакции аминогруппы. Аминокислоты дают все реакции первичных аминов. Ацилирование и алкилирование проводится в щелочной среде, чтобы аминогруппа не была протонирована:



При реакции с азотистой кислотой происходит диазотирование и распад диазониевой соли с образованием гидроксикислоты:

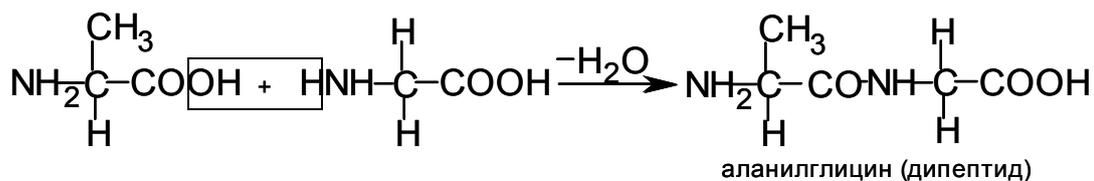


В этой реакции выделяется азот, что используется для количественного определения α -аминокислот в растворах.

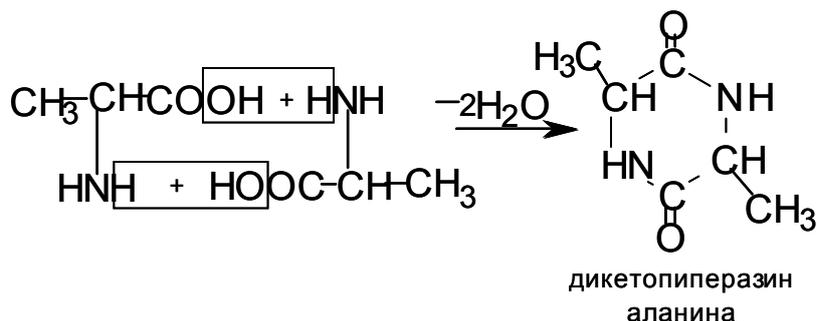
Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы

Одновременным присутствием в одной молекуле карбоксильной и аминогруппы обусловлены некоторые специфические реакции аминокислот: образование внутренних солей (бетаинов); образование амидной (пептидной) связи, как межмолекулярной.

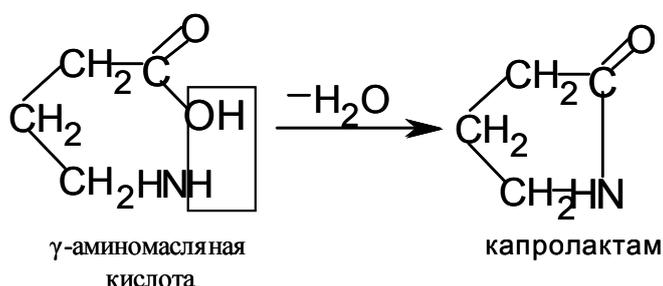
Образование пептидной связи. При нагревании α -аминокислот можно получить амид, который образовывается из двух молекул аминокислот (в химии аминокислот такое соединение называют дипептидом):



Образование дикетопиперазинов и лактамов. Нагревание сложных эфиров α -аминокислот дает циклические амиды – дикетопиперазины:



γ -аминокислоты при нагревании, теряя воду, превращаются в лактамы:



Нингидриновая реакция. Очень характерна реакция α -аминокислот с нингидрином (гидратом индантрона-1,2,3). В водных растворах при нагревании появляется сине-фиолетовая окраска, интенсивность которой пропорциональна концентрации α -аминокислоты.

5.2.4. Важнейшие представители аминокислот

α -Аминокислоты являются основным элементом строения белков. В состав белков входит около 20 различных аминокислот. Часть аминокислот живой организм синтезирует сам, а часть должен принимать в составе пищи. Эти аминокислоты называются незаменимыми. Для организма человека незаменимыми аминокислотами являются лизин, треонин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, валин и изолейцин. В табл.13 приведены важнейшие α -аминокислоты.

5.3. Белки и полипептиды

Белки представляют собой биополимеры сложного строения, макромолекулы которых состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидной (пептидной) связью. Кроме длинных полимерных цепей, построенных из остатков аминокислот (полипептидных цепей), в макромолекулу белка могут входить также остатки или молекулы других органических соединений. Наряду с нуклеиновыми кис-

лотами белки играют исключительно важную роль в живой природе. Жизнь немыслима без различных по строению и функциям белков.

Число белков очень велико, различны их функции в организме. Например, в волокнах мышц имеется белок миозин, участвующий в превращении химической энергии в механическую. Волосы, шерсть, ногти, роговой слой эпителия состоят в основном из белка кератина. Ферменты и гормоны (катализаторы и координаторы протекающих в живом организме реакций) также принадлежат к белкам или полипептидам.

5.3.1. Классификация белков

Белки подразделяются на две большие группы: простые белки, или протеины, и сложные белки, или протеиды.

При гидролизе протеинов в кислом водном растворе получают только α -аминокислоты. Гидролиз протеидов дает кроме α -аминокислот также другие неорганические или органические вещества.

Протеины. Перечислим важнейшие протеины.

Альбумины хорошо растворяются в воде. Встречаются в молоке, яичном белке и крови.

Глобулины в воде не растворяются, но растворимы в разбавленных растворах солей. К глобулинам принадлежат глобулины крови и мышечный белок миозин.

Глютелины растворяются только в разбавленных растворах щелочей. Встречаются в растениях.

Склеропротеины – нерастворимые белки. К склеропротеинам относятся кератины, белок кожи и соединительных тканей коллаген, белок натурального шелка фиброин.

Протеиды построены из протеинов, соединенных с молекулами другого типа (простетическими группами).

Фосфопротеиды содержат молекулы фосфорной кислоты, связанные в виде сложного эфира у гидроксильной группы аминокислоты серина. К ним относится вителлин – белок, содержащийся в яичном желтке, белок молока казеин.

Гликопротеиды содержат остатки углеводов. Они входят в состав хрящей, рогов, слюны.

Хромопротеиды содержат молекулу окрашенного вещества, обычно типа порфина. Самым важным хромопротеидом является гемоглобин – переносчик кислорода, окрашивающий красные кровяные тельца.

Нуклеопротеиды – протеины, связанные с нуклеиновыми кислотами. Они представляют собой очень важные, с биологической точки зрения, белки – составные части клеточных ядер.

Нуклеопротеиды являются важнейшей составной частью вирусов – возбудителей многих болезней.

5.3.2. Состав и свойства белков

Белки являются высокомолекулярными соединениями, их молекулярная масса в отдельных случаях достигает сотни миллионов. Меньшая молекулярная масса может быть у простейших ферментов и некоторых гормонов белковой природы. Например, молекулярная масса гормона инсулина около 6500, а белка вируса гриппа – 320000000. Вещества белковой природы (состоящие из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидной связью) имеющие относительно меньшую молекулярную массу и меньшую степень пространственной организации макромолекулы, называются полипептидами. Провести резкую границу между белками и полипептидами трудно.

В большинстве случаев белки отличаются от других природных полимеров (каучука, крахмала, целлюлозы) тем, что чистый индивидуальный белок содержит только молекулы одинакового строения и массы. Исключением является, например, желатина, в состав которой входят макромолекулы с молекулярной массой 12000–70000.

Для изучения аминокислотного состава белков используется главным образом метод гидролиза, т.е. нагревание белка с 6–10 моль/л соляной кислотой при температуре 100–110 °С. Получают смесь α -аминокислот, из которой можно выделить индивидуальные аминокислоты. Для количественного анализа этой смеси в настоящее время применяют ионообменную и тонкослойную хроматографию. Сконструированы специальные автоматические анализаторы аминокислот.

Для идентификации белков и полипептидов используют специфические реакции на белки. Например:

а) биуретовая реакция;

б) ксантопротеиновая реакция (появление желтого окрашивания при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой, которое в присутствии аммиака становится оранжевым; реакция связана с нитрованием остатков фенилаланина и тирозина);

в) реакция Миллона (образование желто-коричневого окрашивания при взаимодействии с $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$;

г) нингидриновая реакция;

д) при нагревании белков со щелочью в присутствии солей свинца выпадает черный осадок PbS , что свидетельствует о присутствии серосодержащих аминокислот.

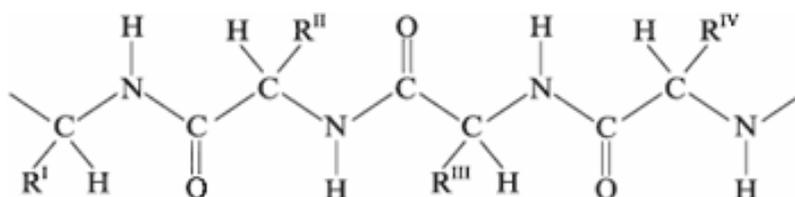
5.3.3. Строение белков

Макромолекула белка (протеина) состоит только из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями.

Все α -аминокислоты белка принадлежат к L-ряду (S-конфигурации).

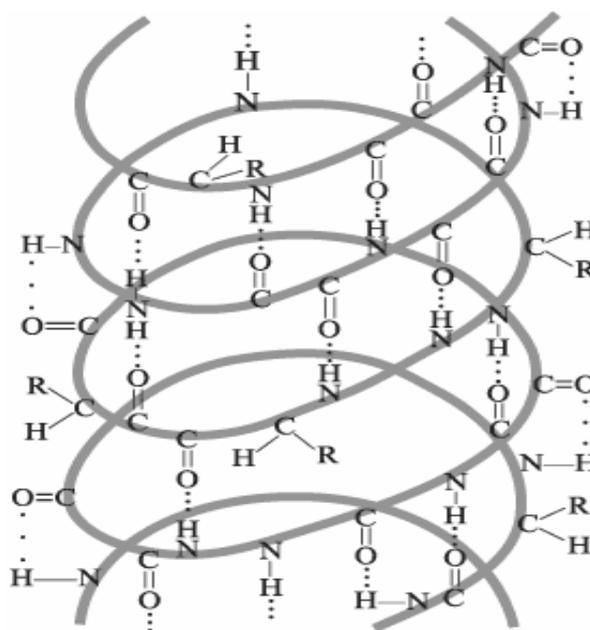
Различают несколько степеней организации молекулы белка.

Первичная структура соответствует линейной последовательности α -аминокислот в полипептидной цепи и часто называется секвенцией. Можно привести несколько примеров строения гормонов белковой природы.



Вторичной структурой называют конформацию, которую образует полипептидная цепь. Для высокомолекулярных белков характерна структура спирали. Впервые такая структура на основе рентгеноструктурного анализа была обнаружена при изучении главного белка волос и шерсти – α -кератина (Л. Полинг). Ее назвали α -структурой или α -спиралью. Обычно в природных продуктах встречаются белки со строением правой спирали, хотя известна и структура левой спирали (коллаген).

На один виток спирали приходится по 3,6–3,7 остатков аминокислот. Расстояние между витками около 0,54 нм. Строение спирали стабилизируется внутримолекулярными водородными связями.



При растяжении спираль макромолекулы белка превращается в другую структуру, напоминающую линейную.

Третичная структура характеризует пространственное расположение цилиндрических α -спиралей или других образований вторичной структуры. Спирали могут свиваться в клубок, образовывать глобулы или располагаться рядом, образуя нитевидные структуры – фибриллы. В образовании третичных структур большое значение имеют дисульфидные мостики S-S между различными частями макромолекул.

Именно третичная и четвертичная структуры определяют химические и биологические свойства белков.

Четвертичная структура осуществляется в некоторых белках, для которых характерно образование олигомерного белка из нескольких полипептидных цепей. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между боковыми группами – образованием водородных связей, ионных пар и т. д.

6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения – это циклические соединения, у которых циклы образованы не только углеродными атомами, но и атомами других элементов – гетероатомами (O, N, S и др.).

Гетероциклические соединения подразделяются в зависимости от величины цикла, а также от числа и вида гетероатомов в молекуле.

Присутствие гетероатома в цикле указывается специальными префиксами: окса- (O), тиа- (S), аза- (N), фосфа- (P), сила- (Si), которые присоединяются к названию соответствующего карбоциклического соединения. Согласно номенклатуре ИЮПАК величину цикла обозначают особым суффиксом: пятичленный -ол, шестичленный -н.

Для многих гетероциклических соединений сохраняются тривиальные названия.

6.1. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом – пиррол, фуран и тиофен

6.1.1. Изомерия и номенклатура

Пятичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как продукт замещения в бензольном цикле одной группировки $\text{CH}=\text{CH}$ на гетероатом с неподеленной парой электронов (N, O, S, Se, Te, P). Рассмотрим соединения с гетероатомами N, O и S (пиррол, фуран, тиофен).

Называя производные пиррола, фурана и тиофена, положение заместителя указывают буквами α и β или цифрами:

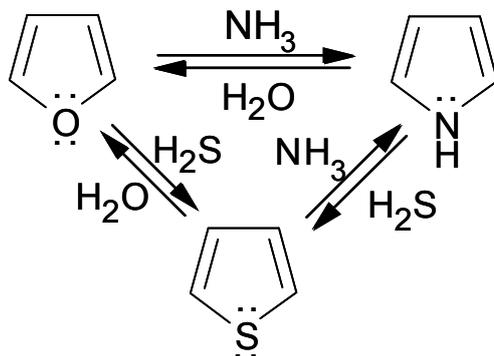


6.1.2. Методы получения

Пиррол, фуран, тиофен и их производные получают синтетически, а также при переработке некоторых природных продуктов.

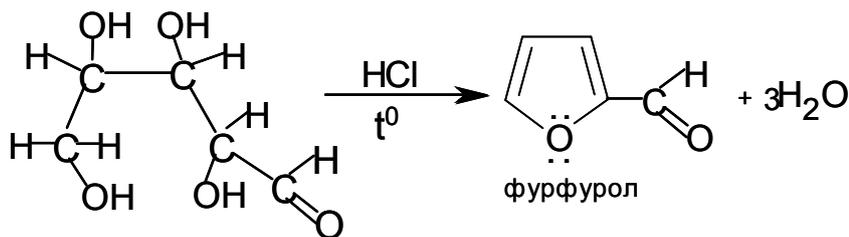
Взаимные каталитические превращения. Над катализатором (Al_2O_3) при нагревании ($400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) фуран в присутствии аммиака

превращается в пиррол, а в присутствии сероводорода – в тиофен. Возможны и противоположные превращения:



Реакцию открыл Ю.К. Юрьев (1936). Практическое значение имеют реакции получения пиррола и тиофена из фурана. Выход фурана и тиофена из пиррола или пиррола и фурана из тиофена не превышает 2 %. При реакции с H_2Se фуран дает селенофен.

Получение фурана и его производных. Альдопентозы в присутствии кислоты циклизируются, образуя фурфурол:



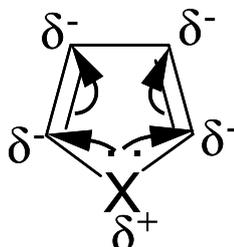
Альдогексозы в аналогичных условиях образуют 5-гидроксиметилфурфурол.

6.1.3. Химические свойства

Пиррол, фуран, тиофен и их простейшие производные являются бесцветными жидкостями с приятным запахом. Карбоновые кислоты и производные с большей молекулярной массой – кристаллические соединения.

Молекулы пиррола, фурана и тиофена содержат систему сопряженных связей и атом с неподеленной парой электронов. Формально образуется циклическая сопряженная система с шестью π -электронами (четыре π -электрона от двух двойных связей и два – от гетероатома). Поэтому можно считать, что действует правило Хюккеля о стабильности циклических сопряженных систем и эти соединения имеют «ароматический» характер.

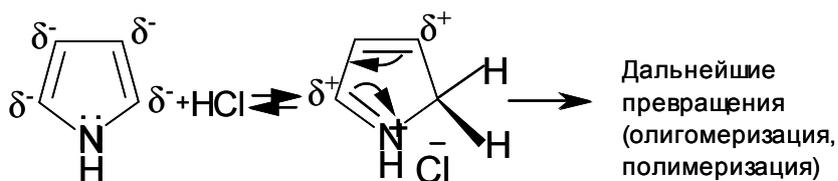
Неподеленная электронная пара гетероатома действует как электронодонор, поэтому на углеродных атомах цикла плотность π -электронов увеличивается (π -избыточные гетероциклы). Это приводит к тому, что фуран, пиррол и тиофен вступают в обычные для ароматических соединений реакции электрофильного замещения. При этом заместитель становится преимущественно в α -положение.



Таким образом, для пятичленных гетероциклических соединений характерны реакции:

- замещения (взаимодействие с электрофильными реагентами);
- реакции осмоления под действием кислот (ацидофобность);
- реакции присоединения (идут с большим трудом).

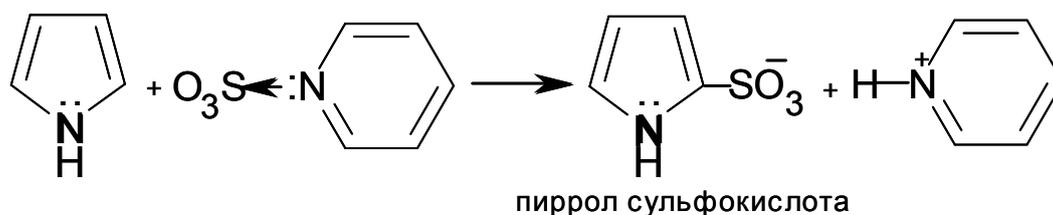
Взаимодействие с сильными кислотами, ацидофобность. Пиррол, фуран и тиофен взаимодействуют с сильными кислотами, в случае пиррола, фурана и их алкилпроизводных обычно происходит «осмоление» (олигомеризация и полимеризация). Говорят, что пиррол, фуран и отчасти тиофен и их производные «боятся» кислот, являются ацидофобными. Ацидофобность связана с присоединением протона в большинстве случаев к α -углеродному атому и разрушением стабилизированной замкнутой сопряженной системы:



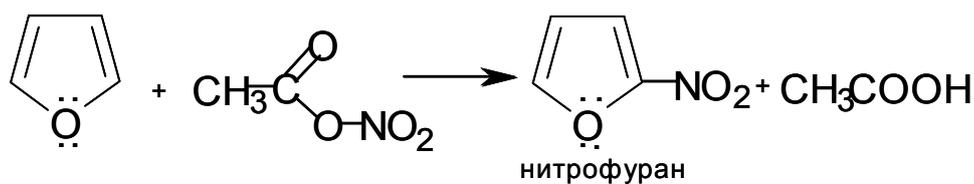
Наиболее легко протонируется пиррол, он является слабым основанием. Трудно протонируется тиофен, поэтому он наименее ацидофобен.

Взаимодействие с различными электрофильными реагентами. Пиррол, фуран, тиофен и их производные реагируют с различными электрофилами, и их активность повышается в ряду тиофен < фуран < пиррол. Но в зависимости от типа гетероцикла, типа электрофильного реагента и условий проведения реакции образуются различные продукты; происходит или электрофильное замещение, или присоединение, или проявляется ацидофобность.

Пиррол ввиду выраженного электронодонорного характера легко реагирует со слабыми электрофилами, например диазониевыми солями, альдегидами. Бромирование и иодирование пиррола дает тетрагалогенпирролы. Прямое нитрование пиррола невозможно, α -нитропиррол получают через соли пиррола. Сульфирование происходит в мягких условиях при использовании комплексно связанного SO_3 (например, пиридинсульфотриоксида, А. П. Терентьев):

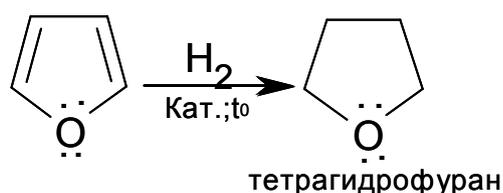


Фуран ацилируется ангидридами кислот в присутствии кислот. Нитрование возможно, нитрующим реагентом является ацетилнитрат:



Тиофен легко галогенируется, ацилируется, сульфируется серной кислотой, нитруется ацетилнитратом.

Каталитическое гидрирование. Водород присоединяется в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt) при нагревании и под давлением. Образуются тетрагидропроизводные. Труднее всех гидрируется тиофен и его производные.



6.1.4. Важнейшие представители и их производные

Порфин – темно-красное кристаллическое вещество. Его молекула представляет собой макроциклическую сопряженную систему, содержащую четыре пиррольных кольца. В молекуле порфина имеется два атома водорода у атомов азота, которые могут быть замещены металлом. Образуются устойчивые комплексы, в которых ион металла находится в поле действия четырех атомов азота.

Замещенные порфины называются порфиринами. Они лежат в основе очень важных природных соединений.

Красное вещество крови гемоглобин, переносящий кислород из легких в каждую клетку тела, является хромопротеидом, состоящим из белка глобина и окрашенной в красный цвет небелковой части гема. Гем является порфирином, содержащим Fe(II). Продукт окисления гема – гемин содержит Fe(III).

Фуран применяют в органическом синтезе, из него получают тетрагидрофуран, пиррол, пирролидин, диальдегиды малеиновой и янтарной кислот.

Фурфурол – бесцветная или слегка желтоватая жидкость с приятным запахом свежее испеченного ржаного хлеба, умеренно растворим в воде (9 %). Фурфурол получают из растительных продуктов, содержащих полисахариды пентозаны, при обработке их кислотой. Для фурфурола характерны все альдегидные реакции бензальдегида, а также реакции фуранового цикла. Это делает его очень важным исходным продуктом для органического синтеза.

6.2. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом – пиридин

6.2.1. Изомерия и номенклатура

Шестичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как бензол, в котором один атом углерода замещен на гетероатом (N, O, S). Образуя названия производных пиридина, используют нумерацию атомов цикла и обозначения греческими буквами α , β и γ . Некоторые простые производные имеют тривиальные названия:

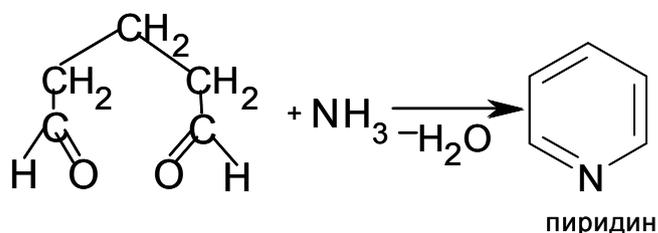


6.2.2. Методы получения

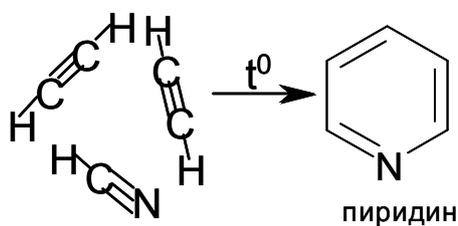
Получение из природных продуктов. Пиридин и его алкилпродукты содержатся в продуктах сухой перегонки каменного угля – в каменноугольной смоле и подсмольных водах, откуда их получают в

промышленности. Пиридин содержится также в продуктах сухой перегонки костей. Система пиридина входит в состав многих природных продуктов — витаминов и алкалоидов.

Циклизация дикарбонильных соединений. 6-Дикарбонильные соединения легко циклизуются в 1,4-дигидропиридины:

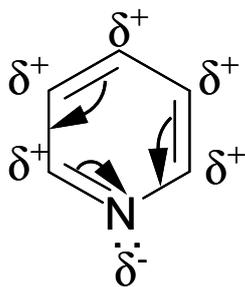


Циклизация ацетилена и HCN. Циклизация ацетилена и HCN происходит обычно при высоких температурах:



6.2.3. Химические свойства

Циклическая сопряженная система, состоящая из 6π -электронов, подобна бензольной системе, за исключением того, что один атом углерода замещен атомом азота в состоянии sp_2 -гибридизации. Неподделенная электронная пара атома азота ввиду своего пространственного расположения в сопряжении практически не участвует:

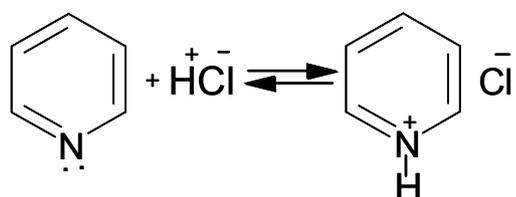


Вследствие электроноакцепторного действия атома азота молекула пиридина является полярной и все атомы углерода приобрели некоторые положительные заряды.

Для пиридина и его производных характерны реакции с электрофильными реагентами у атома азота и в положении 3(β), и с

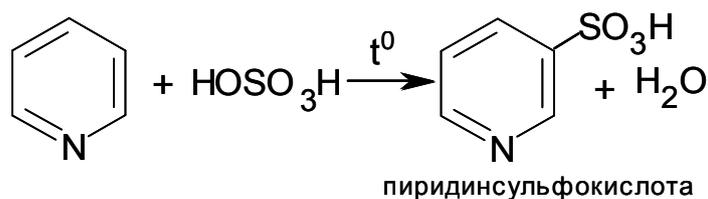
нуклеофильными реагентами в положениях 2(α) и 4 (γ), что следует из распределения электронной плотности.

Основность. Пиридин и его производные являются основаниями, с кислотами они образуют соли пиридиния. Основность пиридина сравнима с основностью анилина.



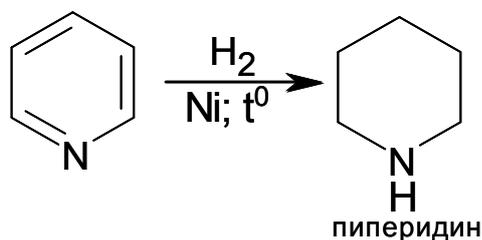
Взаимодействие с электрофильными реагентами. Электрофильные реагенты присоединяются к неподеленной электронной паре атома азота. Такие продукты присоединения в некоторых случаях могут быть изолированы в кристаллическом состоянии.

Электрофильное замещение в цикле пиридина происходит только в жестких условиях (230–300 °С). Заместитель вступает только в β -положение:



Можно также нитровать и бромировать в положение β . Осуществить прямое электрофильное замещение в положения α и γ не удастся.

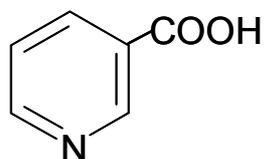
Гидрирование. Пиридин гидрируется трудно. Каталитическое гидрирование водородом в присутствии никеля под давлением дает пиперидин:



6.2.4. Важнейшие представители и их производные

Пиридин – бесцветная жидкость с неприятным («пиридиновым») запахом; кипит при 115,6 °С, растворяется в воде, токсичен. Используют в качестве растворителя и исходного для органического синтеза (получения пиперидина, аминопиридина, лекарственных веществ и др.).

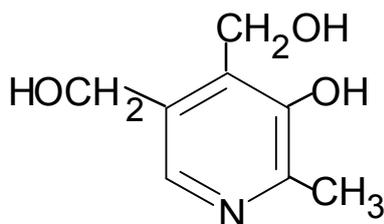
Пиридинкарбоновые кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворяющиеся в воде. Их получают окислением производных пиридина:



НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА

Никотиновая кислота впервые была получена при окислении алкалоида никотина. Сама кислота является провитамином, а ее амид – витамином РР. Недостаток этого витамина вызывает заболевание кожи, называемое пеллагрой.

Пиридоксин (витамин В₆) – бесцветное легкорастворимое кристаллическое вещество. Он содержится в различных природных продуктах (дрожжах, бобах, печени).



Фактически пиридоксин является только исходным для биосинтеза витамина В₆. В организме из пиридоксина образуется пиридоксал-5-фосфат, который с некоторыми белками образует пиридоксальные ферменты, катализирующие превращения аминокислот.

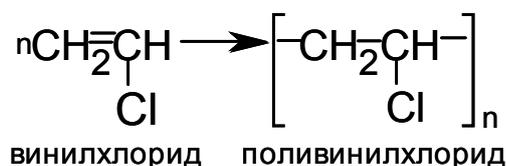
7. ПОЛИМЕРЫ

7.1. Классификация полимеров

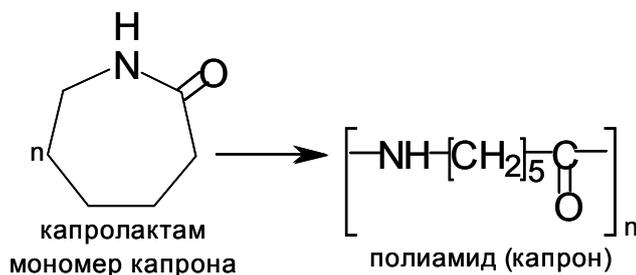
Полимеры – высокомолекулярные соединения (ВМС), состоящие из множества одинаковых повторяющихся звеньев. Все синтетические полимеры подразделяют на две группы:

- продукты реакций полимеризации;
- продукты реакций поликонденсации.

Суть реакции полимеризации заключается в разрыве π -связей с последующим «сшиванием» мономеров в макромолекулы, например:



В некоторых случаях полимеризация идет за счет разрыва циклической структуры мономера, как, например, при получении полиамида капрона из капролактама:



Главной особенностью реакций полимеризации является отсутствие в них параллельного образования H_2O , NH_3 и других низкомолекулярных продуктов.

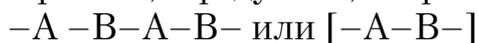
Реакции полимеризации могут протекать по двум механизмам: радикальному и ионному.

Радикальная полимеризация протекает при жестких условиях, как, например, при получении полиэтилена высокого давления с использованием веществ-инициаторов, в качестве которых используют органические пероксиды ($\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}_1$) или другие вещества, сравнительно легко образующие радикалы. Полимеры, получаемые таким образом, отличаются невысокой пространственной упорядоченностью, широким спектром значений молекулярной массы (степени полимеризации) и наличием разветвленных и «сшитых» сегментов.

Ионная полимеризация протекает в значительно более мягких условиях, чем радикальная. Инициирование и поддержание необходимой скорости такой полимеризации осуществляют добавками катализато-

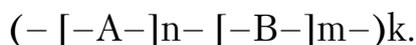
ров, представляющих собой электрофильные реагенты, которые активно взаимодействуют с подвижной электронной плотностью π -связи. Ионная полимеризация позволяет получать полимеры строго определенной структуры, то есть с упорядоченным пространственным расположением заместителей, содержащихся в мономерах (стереорегулярные полимеры). Такие полимеры характеризуются более однородной степенью полимеризации и лучшими эксплуатационными качествами. Недостатком таких полимеров является наличие в них остаточных катализаторов (полимер содержит большее или меньшее количество катализаторов, остающихся внутри него), которые трудно удаляются при их очистке. Остаточные катализаторы часто являются токсичными или нежелательными примесями, поэтому применение загрязненных ими полимеров ограничено (например, их используют для изготовления деталей, тары и трубопроводов для непивцевых продуктов).

За последние десять-пятнадцать лет значительно увеличился выпуск сополимеров и блок-сополимеров, то есть высокомолекулярных соединений, в которых сшиты различные мономеры. В сополимерах разные мономерные звенья, как правило, чередуются, например, по схеме:



где A- и B- – различные мономерные звенья.

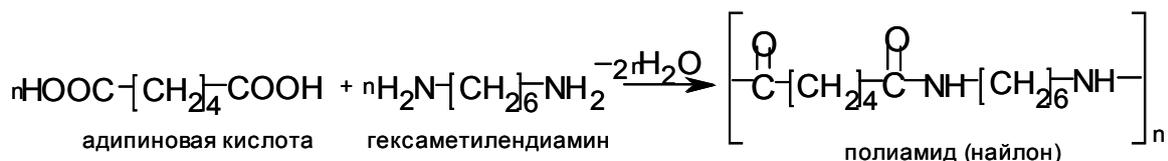
В макромолекулах же блок-сополимеров сшиты готовые звенья олигомеров, то есть полимеров с невысокой степенью полимеризации ($n, m < 10$):



Сополимеры подбирают таким образом, чтобы в результате образования конечного продукта были усилены те или иные положительные качества, присущие индивидуальным полимерам. Большое значение имеют сополимеры при получении каучуков (бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные и т.п.).

Полимеры, являющиеся продуктами реакции поликонденсации, получают путем «сшивания» мономеров за счет химического взаимодействия их функциональных групп, имеющих в исходных мономерах.

Отличительной особенностью реакций поликонденсации является образование при их протекании полимеров с одновременным выделением низкомолекулярных веществ, таких, как H_2O , NH_3 и др. Например:



Полимеры, образующиеся в результате реакций поликонденсации, чаще всего в виде смол, содержат молекулы с различной степенью

полимеризации (от $n = 2 \dots 10$ до $n = 10^2 \dots 10^3$). В некоторых случаях, например в случае фенолоальдегидных, мочевиноальдегидных, эпоксидных смол и кремнийорганических эмалей, реакции поликонденсации продолжают при формовании изделий или сушке покрытий, изготовленных на их основе: при этом реакции поликонденсации протекают либо за счет дополнительно введенных отвердителей, как, например, в эпоксидных смолах, либо только за счет олигомеров, содержащихся в смоле. (Олигомерами называют полимеры с невысокой молекулярной массой. Для них степень полимеризации n обычно не превышает значений, равных 10–20).

Большое влияние на свойства полимеров оказывает форма их молекул. По этому признаку полимеры делят на линейные разветвлённые и пространственные (трехмерные).

Кроме классификации полимеров по химической природе, их классифицируют и по другим признакам. Одной из важных классификаций является классификация полимеров по отношению к нагреванию, согласно которой их подразделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, а затем переходят в жидкое, расплавленное состояние. Термореактивные же полимеры при нагревании либо не размягчаются, либо после небольшого периода размягчения переходят в твердое, хрупкое, неплавкое и нерастворимое состояние, а при более высокой температуре начинают обугливаться.

Такое различное отношение полимеров к нагреванию обусловлено их строением: термопластичные состоят из отдельных полимерных молекул или их фрагментов, содержащих небольшое число «сшитых» макромолекул, термореактивные же либо изначально содержат множество «сшитых» макромолекул, либо переходят в «сшитое», сетчатое состояние при нагревании.

К термопластичным полимерам относятся полиэтилен и другие полиолефины, а также полистирол, поливинилхлорид, фторопласты, поливинилацетат, капрон и другие полимеры, к термореактивным – меньшая группа полимеров: резины, резиты (феноло-формальдегидные смолы пространственного строения), эпоксидные и некоторые другие смолы.

Часть полимеров, как, например, полиметилметакрилат (оргстекло), начинает при нагревании до температуры плавления деполимеризовываться, образуя при этом исходные мономеры.

Термопластичные материалы, легко формуемые при повышении температуры, могут быть переработаны многократно, термореактивные же, как правило, – однократно.

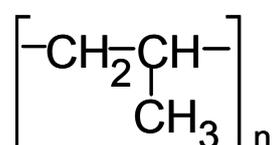
В зависимости от эксплуатационных свойств (например, термостойкости, химической и атмосферной стойкости, электроизоляционных и адгезионных свойств, способности к окрашиванию, совместимости друг с другом и с наполнителями, растворимости, степени упорядоченности /аморфные и кристаллические/, температуры перехода в хрупкое состояние при охлаждении /температуры стеклования/, а также температуры плавления /кристаллические полимеры/ или перехода в вязкотекучее состояние /аморфные полимеры,/ и т.д.) полимеры подразделяют на множество различных групп.

7.2. Основные свойства наиболее распространенных полимеров и их применение

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]$ представляет собой белый полупрозрачный и жирный на ощупь материал с невысокой температурой размягчения (90–110 °С). Химическая промышленность поставляет полиэтилен высокого и низкого давления в гранулированном виде, который легко окрашивается введением красителя внутрь при плавлении. Окраска готовых изделий из полиэтилена требует предварительной специальной физико-химической обработки их поверхности. Полиэтилен же низкого давления имеет более упорядоченное строение и поэтому несколько прочнее, чем полиэтилен высокого давления.

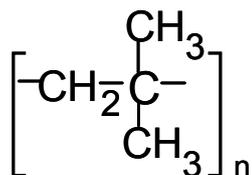
Полиэтилен химически стоек, обладает низкой паро- и водонепроницаемостью, является хорошим электрическим изолятором, но имеет невысокую механическую прочность. Его широко используют для изготовления пленки, труб, тары, гидроизолирующих и противокоррозионных покрытий, а также при электроизоляции проводов и кабелей. Во вспененном состоянии он обладает хорошей тепло- и звукоизолирующей способностью.

Полипропилен



почти полностью аналогичен полиэтилену, но часто имеет желтоватый оттенок и обладает значительно большей механической прочностью, поэтому широко применяется при изготовлении шпагата, канатов, фильтров, водопроводных труб, облицовочных и гидроизолирующих материалов. Добавление порошкового полипропилена в асбоцементные изделия резко сокращает поступление в окружающую среду опасной асбестовой пыли.

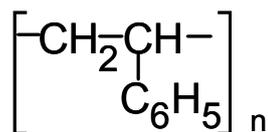
Полиизобутилен



представляет собой эластичный, каучукоподобный материал, химически достаточно стойкий, широко используемый во вспененном состоянии в качестве уплотняющего и шумогасящего материала между стеновыми плитами, а также в виде листов при гидроизоляции фундаментов.

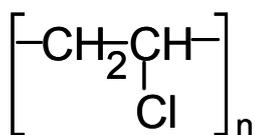
Полиэтилен, полипропилен и полиизобутилен составляют группу полиолефинов, которые горят некоптящим пламенем с оплавлением в зоне горения и с образованием запаха парафиновой свечи.

Полистирол



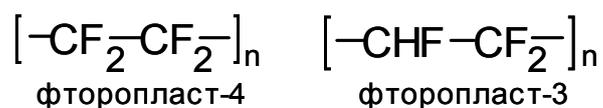
получают радикальной полимеризацией либо блочным, либо эмульсионным методом (используемый метод отмечают в паспортных данных поставляемого полимера). Полистирол, получаемый блочным методом, отличается большей чистотой и прозрачностью и пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Полистирол широко применяется для изготовления декоративных стекол и отделочных плиток, а пенополистирол – для тепло- и звукоизоляции (в том числе в разнообразной холодильной технике). Полистиролы отличаются повышенной хрупкостью, поэтому для устранения этого недостатка созданы сополимеры стирола с различными мономерами и полимерами. В частности, сополимер с бутадиеном позволяет получать не только износостойкий бутадиен-стирольный каучук, но и ударопрочный полистирол, идущий на изготовление труб, различных емкостей, гидроизоляционной пленки, латексных красок и эмалей. Горит полистирол сильнокоптящим пламенем (из-за дефицита водорода в молекулах).

Поливинилхлорид



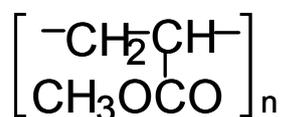
является одним из самых распространенных полимеров, применяемых в строительстве. Из него изготавливают химически стойкие листы (винипласт) и трубы, линолеумы, пленки, тару, кровельные материалы, плитуса, перила и т.д. (при этом в поливинилхлорид вводят вещества-пластификаторы для придания ему пластичности). После дополнительного хлорирования поливинилхлорид переводят в перхлорвиниловую смолу, которую широко используют для изготовления красок и эмалей (маркировка – ХВ), обладающих высокой атмосферной и химической стойкостью. Кроме того, перхлорвиниловая смола применяется для изготовления моющихся обоев, пенопена и т.д. Необходимо отметить, что поливинилхлорид имеет невысокую температуру размягчения и поэтому легко сваривается горячим воздухом. Однако при плавлении он начинает разлагаться с выделением многих высокотоксичных продуктов. Поливинилхлорид малогорюч (горит коптящим пламенем, которое имеет зеленоватую окраску у основания /влияние хлора/). Его производство осуществляют по различным технологическим схемам. Наиболее же однородным и чистым является поливинилхлорид, получаемый блочным методом.

Фторопласты



представляют собой белые плотные материалы, жирные на ощупь, почти негорючие, плавящиеся с разложением при температуре выше 250 °С, обладающие чрезвычайно высокой химической стойкостью и хорошей термостойкостью (до 250–300 °С). Их применяют для защиты многих материалов от коррозии, а также для придания поверхностям гидрофобных свойств. Наиболее широко фторопласты используются в химической промышленности.

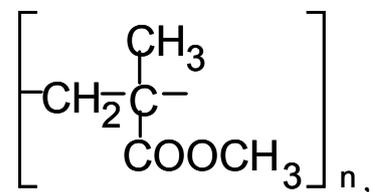
Поливинилацетат



представляет собой эмульгированный или порошкообразный полимер белого цвета, обладающий высокой адгезией ко многим материалам. По этой причине его часто вводят в состав клеев и лаков. Поливинилацетатные дисперсии (ПВАД) используются для получения бесшовных полов из полимербетонных и полимерцементных смесей. Кроме того, ПВАД является основой белых водоэмульсионных красок, удобных для внутренней отделки зданий, и мастик, необходимых для крепления

облицовочных плиток и пленок. В больших количествах поливинилацетат расходуется на получение поливинилового спирта путем омыления в кислой или щелочной среде:

Полиметилметакрилат



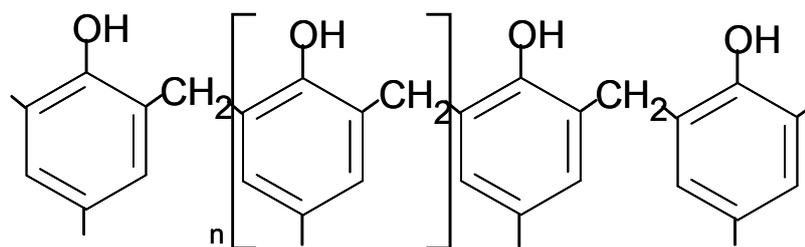
представляющий собой органическое стекло, или плексиглас, пропускает более 75 % ультрафиолетовых лучей, имеет удовлетворительную прочность и химическую стойкость, легко окрашивается и используется для изготовления цветных стекол и ограждений, моющихся обоев, лакокрасочных материалов и грунтовок, обладающих высокой адгезией, а также для остекления теплиц. (Недостатками оргстекла являются его низкая поверхностная твердость и невысокая термостойкость).

Полиэфиры и полиамиды представляют собой конденсационные полимеры, содержащие соответственно сложноэфирные ($-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'-$) и амидные ($-\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'-$) группы. Полиэфиры гликолей, глицерина, пентаэритрита и других многоатомных спиртов широко применяются в лакокрасочных материалах (глифталевые и пентафталевые эмали), а также при изготовлении замазок, мастик, клеев и алкидного линолеума. После отверждения полиэфиры обладают высокой химической стойкостью и твердостью, поэтому используются при получении ряда композиционных материалов (стеклопластиков и т. п.).

Полиамиды, представляющие собой твердые или эластичные высокопрочные полимеры, применяют для изготовления деталей в машиностроении и синтетических волокон (капрона, анида, найлона и др.), широко используемых в современном трикотажном производстве (наряду с нитроном /полиакрилонитрилом/ и лавсаном /полиэтилентерефталатом/). Полиамиды обладают удовлетворительной химической стойкостью и плавятся при температуре 140–170 °С. Более массовое их производство сдерживается дороговизной сырья.

Фенолоформальдегидные смолы в зависимости от условий получения и молярных соотношений фенола с формальдегидом производят либо в виде новолака (термопластичной смолы, состоящей из линейных молекул), либо в виде резолов (терморезактивной смолы, которая

состоит из сетчатых макромолекул, дополнительно сшиваемых при нагревании):



фенолформальдегидная смола

Фенолоформальдегидные смолы относятся к наиболее распространенным конденсационным полимерам. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политуры древесноволокнистых и древесностружечных плит, фанеры, панелей, поропластов (вспененных материалов), композиционных материалов (стекловолокнита, фаолита, арзамита, гетинакса и текстолита, изготовленных с применением различных тканей, и т.д.).

Необходимо отметить, что номенклатура производимых в настоящее время полимеров очень широка. Однако наибольшими масштабами отличается производство их весьма ограниченного круга и, прежде всего, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, фторопластов, полиуретанов, эпоксидных и некоторых других смол; при этом наблюдается устойчивая тенденция сокращения производства феноло-формальдегидных, мочевиноальдегидных и ряда аналогичных смол, отличающихся заметным выделением из них альдегидов, фенолов и других высокотоксичных низкомолекулярных веществ. Такие полимеры и смолы заменяют на практике полиэтиленом, полипропиленом и некоторыми другими полиолефинами.

Серьезнейшим недостатком фенолоформальдегидных смол является их токсичность.

Резолы при нагревании проходят промежуточную стадию эластичного, резиноподобного состояния (резитол), а затем переходят в неплавкое и нерастворимое состояние – резит.

Изделия, изготовленные на основе резита, горят плохо, с выделением фенолов, альдегидов и других неприятно пахнущих вредных веществ.

Новолачные смолы обычно отверждают уротропином.

7.3. Полимерные материалы и их особенности

7.3.1. Состав полимерных материалов

Полимерные материалы – это сложные композиции, которые состоят из нескольких компонентов, обеспечивающих необходимый комплекс эксплуатационных свойств.

Основными компонентами большинства материалов являются следующие:

- полимер или смесь полимеров (связующие компоненты);
- наполнители (сажа, кремнезем, оксиды металлов, опилки, асбест и др.);
- красители;
- стабилизаторы химической стойкости (иногда сенсбилизаторы);
- пластификаторы;
- специальные добавки.

Полимерные материалы часто называют пластмассами или пластиками (кроме резин). Полимеры в этих материалах являются основными компонентами, которые обеспечивают большинство эксплуатационных свойств, долговечность и декоративный вид материалов в целом.

Наполнители, используемые для придания полимерным материалам различных свойств, и, прежде всего, износостойкости и твердости, позволяют экономить большие количества полимеров (например, в резинах доля наполнителя /главным образом сажи/ достигает 90 % от всей массы; велика доля наполнителей и в полимерных материалах, изготовленных на основе фенолоформальдегидных и мочевиноальдегидных смол); при этом волокнистые и тканевые наполнители в стеклопластике, текстолите, гетинаксе и других композиционных материалах значительно увеличивают их механическую прочность.

Красители в полимерных материалах чаще всего используют органические. Неорганические пигменты (в случае их использования) одновременно выполняют и роль наполнителя.

Стабилизаторы химической стойкости, представляющие собой разнообразные сложные органические соединения, способны обезвреживать радикалы и другие продукты, образующиеся при деструкции (разрушении) полимеров, которые, как правило, в большинстве случаев обладают автокаталитическим действием, то есть начинают все быстрее ускорять процессы деструкции в полимере. В связи с этим стабилизаторы химической стойкости являются обязательными компонентами во многих полимерных материалах и составляют до 1–3 % от их массы. В некоторых случаях вместо стабилизаторов используют

сенсibilизаторы, то есть вещества, понижающие химическую стойкость полимера. Например, в некоторые виды упаковочных полимерных материалов в Японии вводят кукурузный крахмал и некоторые сложные соединения, приводящие к быстрому разрушению полиэтилена и других полимеров природными микроорганизмами (за два-три месяца).

Пластификаторы придают либо постоянную пластичность полимерному материалу, либо временную (при нагревании), служащую для формования изделий. В качестве таких пластификаторов используют растительные масла (например, касторовое), сложные эфиры фталевой кислоты (диэтил-, дибутил-, диизооктилфталаты), стеариновую кислоту и др. Доля пластификаторов в полимерных материалах зависит от пластичности самих полимеров, условий эксплуатации, а также многих других причин и обычно составляет 5–20 %.

Специальные добавки предназначены для придания полимерному материалу таких дополнительных свойств, как электропроводность, антифрикционность (самосмазывающиеся), адгезия (для склеивания) и т.д. Кроме указанных компонентов полимерные материалы в большей или меньшей мере содержат остаточные мономеры, олигомеры, растворители, продукты деструкции, инициаторы, катализаторы полимеризации и другие примеси. Большинство из этих примесей составляют главную экологическую опасность, так как многие из них относятся к мутагенным и токсичным веществам.

7.3.2. Деструкция полимерных материалов

Деструкция – разрушение полимерных материалов под действием факторов окружающей среды.

Основными видами деструкции являются:

- механическая;
- термическая;
- окислительная;
- химическая;
- фотодеструкция.

При механической деструкции, протекающей при резке, штамповке, прессовании и знакопеременных нагрузках, идет разрыв макромолекул полимера, не успевающих релаксировать, то есть приходиться в состояние равновесия относительно друг друга при сдвиговых усилиях в изделии. Разрыв молекул идет с образованием радикалов, вступающих в последующие химические реакции и изменяющих геометрию макромолекул, так как появляются разветвленные, «сшитые» и укороченные фрагменты молекул, сильно ухудшающие прочностные характери-

стики полимерных материалов, в результате чего в изделиях возникает хрупкость, появляются микротрещины и поры.

Термическая деструкция полимерных материалов протекает вследствие температурного воздействия. Из-за малой кинетической подвижности макромолекул, температурных градиентов в таких материалах возникают внутренние напряжения и происходит радикальный (гемолитический) разрыв связей в молекулах с теми же последствиями, что и при механической деструкции. В результате этого процесса быстро увеличивается выделение низкомолекулярных продуктов, обладающих высокой токсичностью. При обычных условиях термическая деструкция протекает с невысокой скоростью, которая резко возрастает при размягчении и плавлении материалов (особенно при пожарах).

При окислительной и химической деструкциях происходит химическое взаимодействие полимерных материалов с кислородом, озоном и различными другими реагентами, находящимися в окружающей среде (кислотами, щелочами, водой и т.д.). Наиболее опасна окислительная деструкция для многих видов резин и других полимеров, содержащих остаточные двойные связи, которые легко разрушаются озоном и кислородом, поэтому основными стабилизаторами химической стойкости в таких полимерных материалах являются прокси-воокислительные добавки. Химическая деструкция более характерна для полиэфиров и полиамидов, гидролизующихся под действием кислот и щелочей; при этом быстро нарастает доля низкомолекулярных фракций полимера и наблюдается уменьшение прочности материалов.

При фотодеструкции разрушение полимерных материалов происходит под действием ультрафиолетовых лучей и других жестких излучений по радикальному механизму с последствиями, аналогичными последствиям механической и термической деструкции. Изделия, подвергающиеся длительному воздействию солнечной радиации, быстро становятся менее эластичными, хрупкими, внутренне напряженными и растрескиваются, что наиболее характерно для лакокрасочных покрытий, резин и пленочных материалов.

При эксплуатации полимерных материалов и их переработке происходят, как правило, все перечисленные деструкции одновременно с преобладанием того или иного ее вида (в частности, термическая и окислительная деструкции практически протекают одновременно, усиливая друг друга, поэтому часто представляют собой термоокислительную деструкцию в целом). В строительной практике термостойкость полимерных материалов играет большую роль.

Деструкция полимерных материалов является основной причиной, приводящей к потере потребительских свойств тех или иных изделий.

Кроме того, деструкция полимеров, практически всегда приводящая к ухудшению механических свойств полимерных материалов, ограничивает возможность их утилизации.

7.4. Экологические особенности полимерных материалов и возможности их вторичного использования

Как уже отмечалось, полимерные материалы содержат много различных компонентов и примесей. Часть из них (мономеры, инициаторы и катализаторы полимеризации, пластификаторы и продукты деструкции) относятся к опасным низкомолекулярным веществам, которые сравнительно легко выделяются (мигрируют) в окружающую среду; при этом для большинства полимерных материалов на первом этапе эксплуатации преобладает миграция остаточных мономеров, растворителей, олигомеров и пластификаторов, а в последующие периоды эксплуатации начинает нарастать образование продуктов деструкции с продолжающимся выделением, но в меньшей степени, низкомолекулярных примесей, которые содержатся в исходном материале. Для значительной части полимерных материалов после исчерпания в них защитных свойств стабилизаторов химической стойкости характерно ускоренное разрушение этих материалов с быстрой потерей ими потребительских качеств.

В ряде случаев количество мигрирующих веществ является опасным. Так, например, в полистироле в связи с техническими условиями его получения допускается содержание остаточного мономера (стирола) до 0,5 % (ПДКсс для него, как опасного вещества, установлена очень жесткая: 0,003 мг/м³). Аналогична картина и для ПВХ (ПДКсс для $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ равна 0,001 мг/м³), фенолоформальдегидных смол (ПДКсс для CH_2O равна 0,012 мг/м³; ПДКсс для $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ равна 0,01 мг/м³) и т.д. Такие низкие значения ПДКсс мигрирующих веществ оказываются во многих случаях значительно превышенными на практике. По этой причине в сборных щитовых домах, содержащих основные конструкционные элементы в виде ДСП и пенополимерных утеплителей, которые изготовлены на основе фенолоформальдегидных смол, разрешается жить только вахтовым бригадам (до 10–20 суток из-за значительного превышения ПДК по фенолу и формальдегиду).

Особенно резко возрастает выделение токсичных веществ при термической деструкции полимеров во время пожаров. (Не случайно главной причиной гибели людей при пожарах являются не ожоги, а отравление токсичными продуктами термоокислительной деструкции различных отделочных полимерных материалов).

Массовое применение на практике не всегда качественных полимерных материалов является одной из причин ухудшения здоровья значительной части населения вследствие выделения из этих материалов низкомолекулярных токсичных веществ.

Анализ состава летучих продуктов, мигрирующих из полимерных материалов при различных температурах (табл. 14) приводит к следующим выводам:

- в начальный период эксплуатации помещений, в отделке которых широко использованы полимерные материалы, в них необходимо как можно чаще делать проветривание и мокрую уборку;
- до настилки линолеума, поливинилхлоридных плиток и других отделочных материалов надо выдержать их в нежилом помещении с непрерывным или частым его проветриванием;
- нельзя злоупотреблять применением полимерных облицовочных материалов (пеноплена, моющихся обоев, полимерных пленок и т.п.);
- при организации производства строительных материалов нужно стремиться к замене опасных фенолоформальдегидных смол на полиолефины.

Т а б л и ц а 14

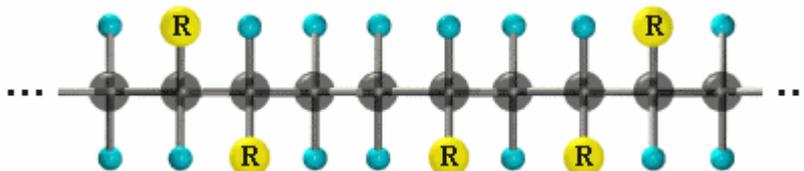
Состав летучих продуктов, выделяющихся из полимерных материалов при различных температурах

Полимерный материал	Температура	Выделяющиеся вещества материал
Полиэтилен	400-500	Этилен, углеводороды, альдегиды, кетоны,
Полипропилен	120-130	Высокомолекулярные спирты, метанол, формальдегид, ацетальдегид, ацетон, угарный газ
Полиизобутилен	100-130	Альдегиды, карбоновые кислоты
Полистирол (вспененный)	20-60	Стирол, ацетофенон, формальдегид, метанол, толуол, этилбензол
Полистирол	260-330	Стирол, метанол, формальдегид, угарный газ
Поливинилхлорид пленка	20	Углеводороды, дибутилфталат (ДБФ), угарный газ, диоксид углерода
Полистирольная плитка	Комнатная	Стирол, этилбензол, дивинилбензол, толуол, 1,4-дивинилбензол, пропиловый спирт, ацетофенон, бензальдегид, формальдегид
Фенолформальдегидная смола с асбестом	250	Фурфурол, метанол, формальдегид, ацетальдегид, синильная кислота, аммиак
ДСП	20-60	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, аммиак

8. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АКЦЕПТОР ЭЛЕКТРОНА – соединение, к которому может быть перенесен электрон.

АТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является стереонерегулярным или атактическим.



АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ – продукты взаимодействия многоосновных кислот, многоатомных спиртов и одноосновных высших жирных кислот. Последние вводят в реакцию в виде индивидуальных органических соединений или в составе растительных масел. Наиболее широко распространены алкидные смолы, получаемые из фталевой кислоты и глицерина или пентаэритрита.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – ионная полимеризация, при которой концевое звено растущей цепи несет полный или частичный отрицательный заряд. Иницируется анионная полимеризация сильными основаниями, донорами электронов, электрическим током и ионизирующими излучениями. В промышленности анионную полимеризацию применяют главным образом для синтеза эластомерных материалов непрерывной полимеризацией в растворе. Методами анионной полимеризации синтезируют также полиэтиленоксид, полиформальдегид, полисилоксаны. Основные достоинства анионной полимеризации – легкость управления, возможность получения почти всех гомо- и сополимеров бутадиена на одном и том же оборудовании при минимальных изменениях технологического процесса, высокая чистота получаемых продуктов.

БИОПОЛИМЕРЫ – высокомолекулярные природные соединения – белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, а также их производные. Являются структурной основой живых организмов и играют определяющую роль в процессах жизнедеятельности.

ВИСКОЗА – раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном водном растворе NaOH. Качество вискозы определяется её составом, вязкостью, зрелостью, фильтруемостью и прозрачностью.

ВОЛОКНА СИНТЕТИЧЕСКИЕ – химические волокна, формируемые из синтетических полимеров. В промышленности для получения синтетических волокон применяют полиамиды, полиэферы, полиакрилонитрил, полиолефины, поливинилхлорид, поливиниловый спирт.

Производство синтетических волокон складывается из следующих стадий:

1) приготовление прядильного расплава или раствора с последующим удалением из них примесей и пузырьков воздуха;

2) формование волокна из раствора (расплава) с последующим вытягиванием в пластичном состоянии и термофиксацией;

3) отделка сформированных волокон (обработка различными реагентами, замасливание, сушка, кручение, упаковка).

ВУЛКАНИЗАЦИЯ – технологический процесс резинового производства, при котором каучук превращается в резину. Сущность процесса вулканизации – соединение макромолекул каучука поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку. Количество поперечных связей, образующихся при вулканизации, определяет степень сшивания каучука, или степень вулканизации.

ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – способ проведения полимеризации, при котором мономер находится в газовой фазе, а продукт реакции образует твердую дисперсную или жидкую фазу.

ГЕТЕРОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – полимеризация на гетерогенных катализаторах или инициаторах. Механизм такой полимеризации может быть радикальным, ионным или координационно-ионным в зависимости от природы возбудителя. Особенность – протекание актов роста цепи в адсорбционных слоях или на поверхности возбудителя.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – полимеры, макромолекулы которых содержат в основной цепи разнородные атомы.

ГИДРИРОВАНИЕ – присоединение водорода к молекуле.

ГИДРАТАЦИЯ – присоединение воды к молекуле.

ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ – реакции идущие с участием частиц с неспаренным электроном – свободным радикалом.

ДЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ СВЯЗЬ – связь, электронная пара которой рассредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи).

Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных π -связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными.

Сопряженная система



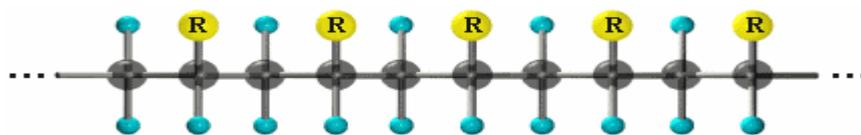
делокализованные π -связи

Несопряженная система



локализованные π -связи

ИЗОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – это такие полимеры, где заместители R в основной цепи макромолекул находятся по одну сторону от плоскости цепи.



ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ (полярный эффект) – смещение электронной плотности химической связи по σ -связям. Является разновидностью эффекта поля.

Понятие об индуктивном эффекте было введено К. Ингольдом, им же были введены обозначения:

+I – эффект в случае повышения заместителем электронной плотности;

–I – эффект в случае понижения заместителем электронной плотности.

В качестве вещества сравнения берут незамещённое соединение, то есть нулевой индуктивный эффект принимается для атома водорода.

Характерной особенностью индуктивного эффекта по сравнению с мезомерным эффектом является его быстрое затухание по цепочке связей.

Среди наиболее характерных +I-групп можно выделить: алкильные группы, металлы, металлоидные группы (борные, фосфорные и пр.); среди наиболее характерных групп с –I-эффектом выделяются заряженные группы (из-за эффекта поля), такие как триалкиламмониевые, диалкилсульфониевые и другие соли, нитрогруппа, гидроксигруппа, алкоксигруппа, аминогруппа, галогены и т. п.

Фактически эффект обусловлен в первую очередь атомом, с которым непосредственно связан исходный атом углерода и определяется, таким образом, разницей электроотрицательностей атомов.

ИНИЦИИРОВАНИЕ – реакция или процесс, генерирующий свободные радикалы, которые затем участвуют в цепной реакции.

ИОН-РАДИКАЛ – радикал, имеющий электрический заряд. Положительно заряженный радикал называют «катион-радикалом», отрицательно заряженный радикал называют «анион-радикалом».

ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) – Международный союз теоретической и прикладной химии.

ИОНИЗАЦИЯ – генерация одного или нескольких ионов. Может происходить при потере электрона нейтральной молекулой за счет мономолекулярного гетеролиза на два или несколько ионов.

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – ионная полимеризация, в которой растущий конец полимерной цепи несет положительный заряд. К этой полимеризации способны олефины, ароматические соединения с ненасыщенной боковой цепью, алифатические альдегиды и тиоальдегиды, виниловые эфиры и тиоэфиры, кетены, нитрилы, диазоалканы, цианамиды, изоцианаты, напряженные циклоалканы, гетероциклические простые и сложные эфиры, ацетали, амиды, амины, сульфиды, дисульфиды, силоксаны, иминоэфиры.

КАУЧУКИ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (СК) – эластичные синтетические полимеры, которые могут быть переработаны в резину. СК общего назначения (например, изопреновые, бутадиеновые) применяют в тех же резиновых изделиях, что и натуральный каучук; СК специального назначения – в изделиях, которые должны обладать масло- и бензостойкостью (например, бутадиен-нитрильные каучуки), тепло- и морозостойкостью (например, кремнийорганические каучуки) или другими свойствами, отсутствующими у натурального каучука. Из СК изготавливают изделия ок. 50 тыс. наименований; крупнейший потребитель – шинная промышленность.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое соединение, какие ионы, группы атомов или молекул входят в его состав.

КООРДИНАЦИОННО-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – ионная полимеризация, при которой встраиванию очередной молекулы мономера в полимерную цепь предшествует ее координация с компонентами растущего конца цепи (активного центра). Наиболее типична для процессов, развивающихся под действием катализаторов, содержащих переходные металлы. По координационно-ионному механизму способно полимеризоваться большинство известных ненасыщенных и гетероциклических мономеров. Для некоторых из них (например, для пропилена и высших α -олефинов, циклических олефинов) это единственный способ образования высокомолекулярных полимеров.

КРЕКИНГ – высокотемпературная переработка нефти и её фракций с целью получения, как правило, продуктов меньшей молекулярной массы – моторных топлив, смазочных масел и т.п., а также сырья для химической и нефтехимической промышленности. Крекинг протекает с разрывом связей C–C и образованием свободных радикалов или карбанионов. Одновременно с разрывом связей C–C происходит дегидрирование, изомеризация, полимеризация и конденсация как промежуточных, так и исходных веществ.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (силиконы) – синтетические полимеры, в молекулах которых содержатся атомы кремния

и углерода. Наибольшее значение в промышленности имеют полиорганосилоксаны (полисилоксаны), основная молекулярная цепь которых построена из чередующихся атомов кремния и кислорода, а атомы углерода входят в состав боковых (обрамляющих) групп, связанных с атомом кремния: $\text{HO}[-\text{Si}(\text{R},\text{R}')-\text{O}-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}]_n\text{H}$ (R, R' – органические радикалы, например CH_3-).

ЛИПОФИЛЬНЫЙ – термин применяется к молекулам (или их частям), имеющим склонность растворяться в жироподобных растворителях (например, углеводороды).

МАКРОМОЛЕКУЛА (от греч. makros – большой и молекула) – молекула полимера. Макромолекулы имеют цепное строение: состоят из одинаковых или различных структурных единиц – составных звеньев, представляющих собой атомы или группы атомов, соединенные друг с другом ковалентными связями в линейные последовательности. Последовательность соединенных друг с другом атомов, образующих собственно цепь, называется хребтом цепи, или цепью главных валентностей, а заместители у этих атомов – боковыми группами. Макромолекулы могут иметь линейное или разветвленное строение. В разветвленных макромолекулах различают основную и боковые цепи. Основные характеристики макромолекул – химическое строение, длина цепи (степень полимеризации, относительная молекулярная масса) и гибкость.

МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ – (эффект сопряжения, резонансный эффект), вид взаимного влияния атомов в молекуле или ионе. заключающийся в статической поляризации сопряженной системы связей. Обусловлен смещением р-электронов сопряженных связей или неподеленных пар в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. Электронное смещение (обозначается изогнутой стрелкой) приводит к появлению частичных электрических зарядов на концах сопряженной цепи. Положительным мезомерным эффектом (+ M) обладают электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему. Электроноакцепторные группы, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются отрицательным мезомерным эффектом (–M): + M-Эффект уменьшается:



МЕТАЛЛОПОЛИМЕРЫ – металлонаполненные полимеры или пористые металлы, пропитанные полимерными композициями. Наполнителями служат порошки, волокна и ленты, получаемые практически из любых металлов или сплавов. В частности, железа, меди, никеля, серебра, золота, олова, алюминия, кобальта, свинца, цинка, хрома, титана, вольфрама, висмута, кадмия, циркония, молибдена.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРА – средняя статистическая величина относительных молекулярных масс макромолекул, составляющих полимер. Определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения, то есть принципом, лежащим в основе метода определения молекулярной массы.

МОНОМЕР – вещество, каждая молекула которого может образовать одно или несколько составных или повторяющихся составных звеньев.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – полимеры с неорганической (не содержащей атомов углерода) главной цепью макромолекулы. Боковые (обрамляющие) группы – обычно тоже неорганические; однако полимеры с органическими боковыми группами часто также относят к Н. п. (строгого деления по этому признаку нет).

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ – частицы с электродонорными свойствами, которые образуют связь со своим партнером в реакции (электрофилом), отдавая неподеленную электронную пару или оба связывающих электрона полярной связи.

ОЛИГОМЕРЫ – полимеры сравнительно небольшой молекулярной массы, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями. К олигомерам относятся многие синтетические смолы, – полиэфирные смолы, эпоксидные смолы, фенолоальдегидные смолы, алкидные смолы.

ПИРОЛИЗ – термолиз, обычно связанный с действием высокой температуры.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ – специальным образом подобранные компоненты, способные ослабить межмолекулярное взаимодействие в полимерах и снижать температуру стеклования. Введение пластификаторов улучшает свойства изделий из полимеров.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ (пластмассы – пластики), материалы на основе природных или синтетических полимеров, способные приобретать заданную форму при нагревании под давлением и устойчиво сохранять ее после охлаждения. Помимо полимера, могут содержать наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и другие компоненты.

ПОЛИМЕР ГЕТЕРОЦЕПНОЙ – полимер, основная цепь которого построена из атомов различных элементов.

ПОЛИМЕР ГОМОЦЕПНОЙ – полимер, основная цепь которого построена из атомов одного элемента. Под основной цепью полимера понимают такую последовательность химически связанных атомов, которая имеет существенно большую длину, чем длина боковых ответвлений.

ПОЛИМЕР КАРБОЦЕПНОЙ – гомоцепной полимер, основная цепь которого построена из атомов углерода.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – метод синтеза полимеров, при котором взаимодействие молекул мономера (или мономеров) не сопровождается обычно выделением побочных низкомолекулярных соединений. Используется в промышленности для получения полиолефинов, полистирола, полиакрилатов, большинства каучуков.

ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ – моноциклические системы тригонально гибридизованных атомов, которые содержат $(4n+2)$ р-электронов (где n – всегда положительное число), всегда будут проявлять ароматический характер.

РАДИКАЛ – молекула, имеющая неспаренный электрон. Парамагнитные ионы обычно рассматривают как радикалы.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – полимеризация, в которой активные центры роста представляют собой свободные радикалы, возможна для большинства виниловых, винилиденовых, диеновых мономеров, а также для некоторых напряженных циклических соединений. Радикальная полимеризация – один из основных промышленных методов, которым получают более половины производимых в мире полимеров, в т.ч. полиэтилен (высокого давления), полистирол, сополимеры этилена и стирола с различными полярными мономерами, поливинилхлорид, полиакрилаты и полиметакрилаты, ряд синтетических каучуков и водорастворимых карбоцепных полиэлектролитов.

РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – реакция, приводящая к одному продукту из двух или трех реагирующих молекул. В результате образуются две связи.

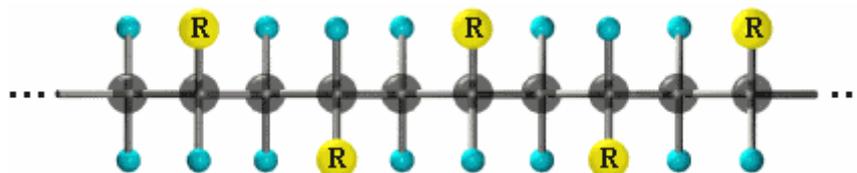
РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ – реакция, с участием двух или нескольких реагентов, в которой образование основного продукта сопровождается образованием воды или других (аммиака, этанола, сероводорода) простых соединений.

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ – элементарная или многостадийная реакция, в которой один атом или группа замещается другим атомом или группой.

РЕАКЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА – химическая реакция, главной особенностью которой является межмолекулярный или внутримолекулярный перенос протона от одного реакционного центра к другому.

РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ – реакция, обратная реакции присоединения.

СИНДИОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – это такие полимеры, у которых заместители R расположены строго очередно по одну и другую стороны от плоскости цепи.



СОЛЬВАТАЦИЯ – любое стабилизирующее взаимодействие растворенного вещества с растворителем или аналогичное взаимодействие с растворителем отдельных групп нерастворимого вещества (ионные группы в ионнообменных смолах). Примерами такого взаимодействия являются обычные электростатические и вандерваальсовы силы, а также химически более специфические эффекты, такие, как образование водородной связи.

СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ – среднее число звеньев мономера, приходящееся на одну молекулу полимера.

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – полимеры, линейные молекулы которых состоят из звеньев, имеющих либо одинаковые, либо разные, но чередующиеся в соответствии с некоторой закономерностью пространственные конфигурации. К первому типу С. п. относятся, например, изотактические полимеры, 1,4-цис- и 1,4-транс-полидиены (бутадиеновые каучуки, каучук натуральный), ко второму – синдиотактические полимеры. Стереорегулярность молекулы в ряде случаев является необходимым условием реализации кристаллического состояния полимера. С. п. часто обладают лучшим комплексом механических свойств, чем соответствующие нестереорегулярные. К числу С. п. относятся, например, выпускаемые промышленностью изотактический полипропилен, синдиотактический поливинилхлорид, стереорегулярный бутадиеновый каучук, а также некоторые природные полимеры, например целлюлоза, каучук натуральный.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ – энергия, высвобождающаяся, когда дополнительный электрон присоединяется к молекуле. Измерение возможно в газовой фазе.

СРОДСТВО К ПРОТОНУ – энергия, высвобождающаяся в газофазной реакции между протоном и молекулой с образованием соответствующей сопряженной кислоты.

СТАДИЯ РЕАКЦИИ – одна или несколько (возможно экспериментально неразличимых) стадий реакции, протекающих с участием определяемого или предполагаемого промежуточного продукта.

ТАУТОМЕРИЯ – явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга. При этом устанавливается таутомерное равновесие, и вещество одновременно содержит молекулы всех изомеров в определённом соотношении.

ТЕРМОЛИЗ – в нефтепереработке и нефтехимии общий термин для процессов химических превращений нефтяного сырья, осуществляемых при высоких температурах без применения катализаторов.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – это совокупность известных методов исследования, используемых на практике для установления химического состава вещества. Он обычно проводится с целью определения качественного или количественного состава изучаемых соединений и подразделяется на качественный и количественный анализ соответственно.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ – частицы с электроноакцепторными свойствами, которые образуют связь со своим партнером в реакции (нуклеофилом), акцептируя оба электрона партнера.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ – мера способности атома или группы атомов притягивать электроны из других частей молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Человек живет в мире органических соединений, и сам является частью этого мира. Материальную основу всех известным нам форм жизни составляют функционирование и превращения органических соединений.

Очень легко проследить гносеологические цепочки, связывающие органическую химию, как фундаментальную науку, с такими прикладными областями, как технология, переработка и использование природного органического сырья (нефти, газа, угля, природных полимеров), химия и технология синтетических полимеров, лекарственных веществ, красителей, моющих и душистых веществ и т.д., и т.п.

Современная строительная индустрия в наше время находится на подъеме. Строить современные сооружения можно только из материалов, отвечающих требованиям сегодняшнего дня. На инженера-технолога по производству строительных материалов возложены большие задачи – дать современной промышленности строительных материалов не только качественные цемент, керамику, стекло, но и принципиально новые материалы. Не менее сложная и ответственная задача по сохранению живой природы возложена на инженера по защите окружающей среды. В этом огромную роль может сыграть органическая химия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]/ А.И. Артеменко. – М.: Высшая школа, 2000. – 559 с.
2. Баранова, А.Г. Лабораторный практикум по органической химии [Текст]: учеб. пособие. / А.Г. Баранова, О.Я. Беляева, В.Д. Мальков, И.А. Шентенкова. – Пенза: ПГАСА, 2002. – 123 с.
3. Марковцева, О.В. Органическая химия [Текст]: метод. указания / О.В. Марковцева, В.А. Вихрева. – Пенза: ПГСХА, 2002. – 72 с.
4. Нейланд, О.Я. Органическая химия [Текст]/ О.Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1988. – 750 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	5
1.1. Алканы	5
1.2. Алкены	11
1.3. Алкадиены	15
1.4. Алкины.....	19
1.5. Арены.....	23
2. ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	32
2.1. Спирты (алканолы, диолы, полиолы)	32
2.2. Фенолы	37
3. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	42
3.1. Альдегиды и кетоны	42
3.2. Углеводы	48
3.3. Дисахариды	52
3.4. Полисахариды	54
4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	59
5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА	66
5.1. Амины.....	66
5.2. Аминокислоты.....	68
5.3. Белки и полипептиды.....	74
6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	79
6.1. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом – пиррол, фуран и тиофен	79
6.2. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом – пиридин	83
7. ПОЛИМЕРЫ.....	87
7.1. Классификация полимеров	87
7.2. Основные свойства наиболее распространенных полимеров и их применение	90
7.3. Полимерные материалы и их особенности.....	95
7.4. Экологические особенности полимерных материалов и возможности их вторичного использования.....	98
8. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	110

Учебное издание

Полубояринов Павел Аркадьевич
Вилкова Наталья Георгиевна
Шумкина Анна Александровна
Нуштаева Алла Владимировна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КУРС ЛЕКЦИЙ

Учебное пособие

Редактор С.В. Сватковская
Набор П.А. Полубояринов
Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 7.02.13. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 7,0. Тираж 80 экз.
Заказ №53.



Издательство ПГУАС.
440028, г.Пенза, ул. Германа Титова, 28.