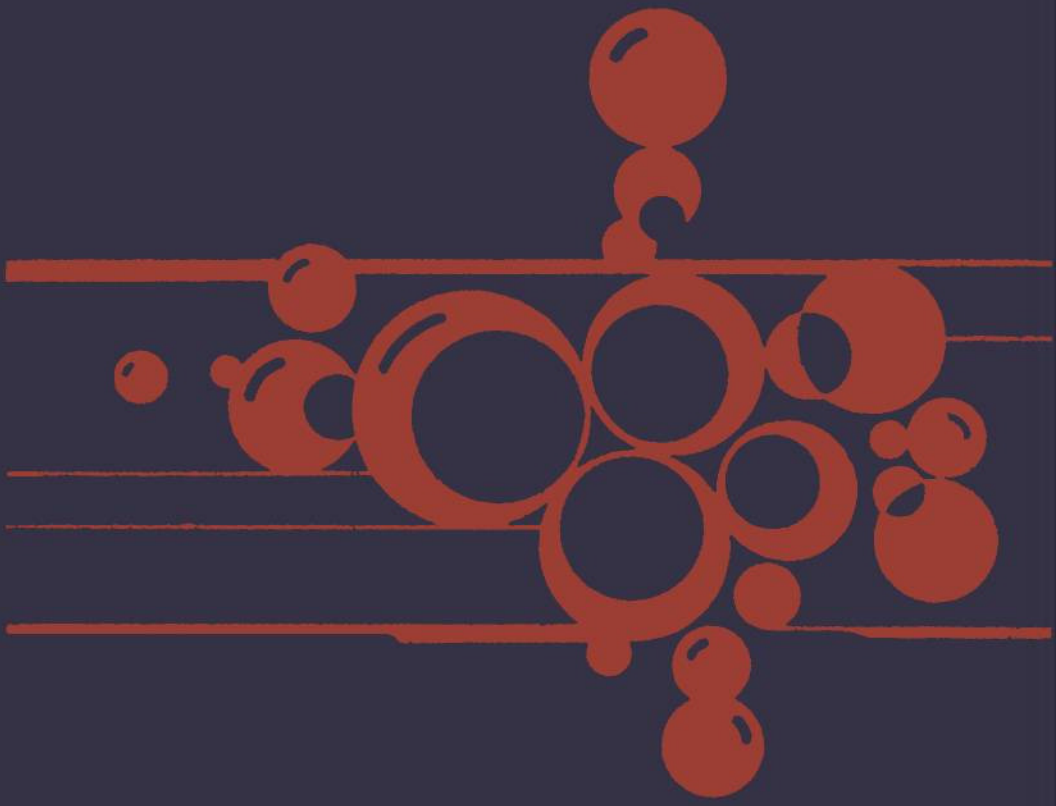
А. И. АРТЕМЕНКО

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



для строительных вузов

А. И. АРТЕМЕНКО

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Издание второе,
переработанное и дополненное

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника
для студентов
строительных специальностей вузов

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1987

Органическая химия проникла практически во все отрасли народного хозяйства, в том числе и в такую область, как производство строительных материалов, строительных изделий и конструкций. Возникла новая отрасль строительной индустрии, связанная с использованием продуктов органического синтеза. Так, в современном строительстве находят применение различные пластмассы, используются всевозможные органические добавки в цементы и бетоны, создаются новые лаки, пропиточные гидрофобизирующие составы и др. Это позволяет постепенно заменять традиционные строительные материалы более легкими, красивыми и прочными.

«Повышение уровня индустриализации и эффективности строительного производства, сокращение потребления металлопроката, цемента, лесоматериалов и экономия топливно-энергетических и других ресурсов в строительстве, производстве строительных материалов ... будет базироваться на расширении использования прогрессивных химических материалов. В этих целях предусмотрено увеличение производства полимерных конструкционных и герметизирующих материалов различного назначения, химических добавок к бетону, прежде всего суперпластификаторов, широкое внедрение высоконаполненных полимерных композиционных материалов для изготовления конструкционных, теплоизоляционных и отделочных строительных материалов»*.

Задача химизации строительства и промышленности строительных материалов, поставленная Комплексной программой химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года, требует от будущих специалистов по химической технологии строительных материалов углубленного изучения курса органической химии.

В учебнике особое внимание уделяется кремнийорганическим и поверхностно-активным веществам, химии целлюлозы, органическим вяжущим веществам — битумам, дегтям и т. д. Значительное место в книге отведено высокомолекулярным соединениям и применению их в современной строительной индустрии.

Основу учебника составляет курс лекций по органической химии, читаемый автором в Белгородском технологическом институте строительных мате-

---

* Комплексная программа химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года. М., Политиздат, 1985.

риалов им. И. А. Гришманова. Материал учебника излагается по традиционной схеме. В основу положена классификация органических соединений, связанная с характером углеводородной цепи. Это позволяет, во-первых, более четко проводить классификацию органических веществ, а во-вторых, что очень важно, постепенно усложнять излагаемый материал.

При подготовке книги ко второму изданию автором были устранены обнаруженные опечатки и неточности, а также внесены некоторые изменения и дополнения.

Автор выражает благодарность всем, кто высказал свои замечания и предложения при подготовке второго издания учебника. Автор глубоко признателен докт. хим. наук, проф. Х. В. Бальяну, который, будучи рецензентом первого и второго изданий, оказал неоценимую помощь и поддержку в работе над учебником.

А. И. Артеменко

ПРЕДМЕТ И КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ СССР

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А. М. Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. Однако существуют простые вещества, содержащие углерод (CO, CO_2, CS_2, соли синильной кислоты и др.), которые относят к неорганическим соединениям и изучают в курсе общей или неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как *химию углеводородов и их производных*, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельный раздел химической науки вызвано многими причинами. Во-первых, это связано с многочисленностью органических соединений (в настоящее время известно около 5 млн. органических веществ, а неорганических — около 600 тыс.). Вторая причина состоит в сложности и своеобразии органических веществ по сравнению с неорганическими. Например, их температуры плавления и кипения имеют более низкие значения; они легко разрушаются при воздействии даже сравнительно невысоких температур (часто не превышающих 100°С), в то время как неорганические вещества выдерживают высокие температуры. Большинство химических реакций с участием органических соединений протекает гораздо медленнее, чем ионные реакции, характерные для неорганических веществ, что обусловлено природой основной химической связи в органических веществах — ковалентной связи. Следует подчеркнуть, что выход продукта в органических реакциях, как правило, ниже, чем в реакциях с участием неорганических веществ. Углерод, входящий в состав органических веществ, обладает особой способностью соединяться не только с несколькими другими углеродными атомами, но и почти со всеми элементами периодической системы (кроме инертных газов). Кроме того, в органической химии приходится сталкиваться с новыми понятиями и явлениями: органический радикал, функциональная группа, изомерия и гомология, а также взаимное влияние атомов и атомных групп в молекуле.

Третья причина выделения органической химии в самостоятельную дисциплину заключается в том, что многие органические вещества играют исключительно важную роль для человека, так как они находят разностороннее практическое применение (полимерные материалы, лекарственные вещества, искусственные ткани и каучу-

ки, многочисленные органические красители и т. д.). Кроме того, органическая химия изучает вещества, многие из которых тесно связаны с процессами жизнедеятельности животных и растительных организмов, например такие, как белки и нуклеиновые кислоты (последние ответственны за синтез белков и передачу наследственных свойств).

Однако провести резкую грань между органической и неорганической химией нельзя. И тут и там действуют одни и те же законы природы. Среди органических соединений встречаются вещества, которые изучают в курсе неорганической химии. Но при этом необходимо помнить, что органическая химия — наука о более высокой форме организации материи. И в этом ее отличительная особенность.

Органическая химия — сравнительно молодая наука. История ее рождения, развития и расцвета укладывается приблизительно в полтора столетия. Однако человек гораздо раньше познакомился со многими органическими веществами и их превращениями. Еще на заре цивилизации он научился получать уксус, умел дубить кожу убитых животных, выделять из растений различные лекарственные вещества. Позже человек овладел процессами мыловарения и крашения тканей и т. д.

Но в то время люди еще не умели выделять органические вещества в чистом виде, а пользовались обычно их природными смесями. Только в конце XVIII в. были получены такие вещества, как мочевина, винная, лимонная и яблочная кислоты и многие другие. Одновременно выяснилось и своеобразие органических соединений, их отличие от неорганических веществ. Это дало повод Я. Берцелиусу — знаменитому шведскому химику XIX столетия — высказать ошибочную мысль, что в «живой природе элементы повинуются иным законам, чем в безжизненной» и что органические вещества могут получаться только под воздействием особой «жизненной силы». Так возникла идеалистическая теория, получившая название *виталистической* (от лат. vita — жизнь).

Однако в 1828 г. ученик Берцелиуса Вёлер, нагревая циановокислый аммоний, получил мочевину — органическое вещество, являющееся продуктом жизнедеятельности живого организма:

$$NH_4CNO \xrightarrow{t^\circ} H_2N—CO—NH_2$$

Ф. Энгельс по этому поводу писал впоследствии: «Благодаря получению неорганическим путем таких химических соединений, которые до того времени порождались только в живом организме, было доказано, что законы химии имеют ту же силу для органических тел, как и для неорганических...»*. В органической химии начинается борьба материалистических воззрений с идеалистическими. В дальнейшем благодаря успехам органического синтеза была показана полная ошибочность виталистической теории. Так, в 1842 г. Н. Н. Зинин при восстановлении нитробензола получил

* **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд., т. 20, с. 353.

анилин, а в 1845 г. Кольбе синтезировал уксусную кислоту. В 1854 г. Бертло осуществил синтез жира и ряд других органических веществ. А. М. Бутлеров в 1861 г. получил сахаристое вещество из муравьиного альдегида, а Гребе и Либерман в 1868 г. синтезировали природный краситель — ализарин, который до этого выделяли из корней марены. Таким образом, было доказано, что химик, вооруженный знаниями и опытом, может, не прибегая к «жизненной силе», получать самые сложные химические вещества — как неорганические, так и органические.

Особенно быстро начинает развиваться органическая химия с 60-х годов прошлого столетия, когда А. М. Бутлеров создал теорию химического строения органических соединений, ставшую научной основой для дальнейшего развития исследований в этой области химии. Немаловажную роль сыграли в развитии химической науки развивающиеся буржуазные общественно-экономические отношения, и в первую очередь рост производительных сил. Однако в дореволюционной России химическая промышленность не получила должного развития. Только победа Великой Октябрьской социалистической революции создала в нашей стране благоприятные условия для развития химической науки, и в частности органической химии. За годы советской власти родилась мощная химическая промышленность. Впервые была создана нефте- и газоперерабатывающая промышленность, началось производство пластических масс, искусственных волокон и каучуков. Стала развиваться химия красителей, лекарственных веществ, витаминов и моющих средств. Органические соединения начали применяться практически во всех отраслях промышленности: лакокрасочной, фармацевтической, пищевой, топливной, кожевенной, текстильной и др.

В наши дни без органической химии нельзя представить современное машино- и самолетостроение, транспорт и электропромышленность, сельское хозяйство. Незаменимы в строительной индустрии пластмассы, полимерцементы и полимербетоны, клеи и герметики, кремнийорганические соединения, поверхностно-активные вещества и другие продукты.

Многие выдающиеся русские и советские ученые-химики: А. М. Бутлеров, Н. Н. Зинин, В. В. Марковников, Е. Е. Вагнер, Н. Д. Зелинский, А. Е. Фаворский, С. В. Лебедев, А. Е. и Б. А. Арбузовы, М. Г. Кучеров, А. Е. Порай-Кошиц, А. Н. Несмеянов, Ю. К. Юрьев, А. П. Терентьев и др. внесли неоценимый вклад в развитие химической науки, и прежде всего органической химии.

Современная органическая химия, стремительно развиваясь и накапливая огромный фактический материал, тесно соприкасается с биологией, медициной, физикой, математикой и т. д. Со временем произошло выделение в самостоятельные области многих разделов органической химии. Так, появились химия полимеров, гетероциклических соединений, красителей, углеводов, угля и нефти, природных соединений и др.

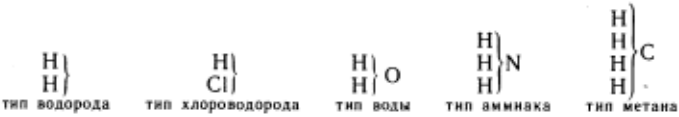
СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. Первые теоретические воззрения в органической химии. Основные положения теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

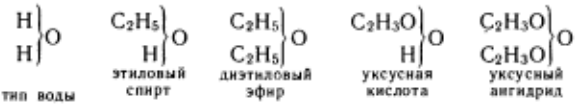
Накопление большого экспериментального материала в органической химии потребовало создания единой теории, способной не только объяснить, но, главное, научно предвидеть новые факты.

Первой такой теорией была «теория радикалов» (Берцелиус, Либих, Вёлер, Гей-Люссак). В ее основу было положено то, что при многих химических реакциях группа из нескольких атомов — *органический радикал*, входящий в состав органического соединения, может переходить без изменения из одной молекулы (исходное вещество) в другую (продукт реакции). Поскольку Берцелиус рассматривал органические вещества как системы, состоящие из двух частей — противоположно заряженных радикалов, связанных с помощью электростатического взаимодействия, теория радикалов известна еще и как *дуалистическая теория* (от лат. duos — два). Сторонники этой теории рассматривали радикал как абсолютно устойчивую и неизменяемую часть молекулы. В этом и была их ошибка. Дальнейшие исследования показали несостоятельность этой теории.

В 40-х годах прошлого столетия возникла новая теория — «теория типов» (Жерар, Лоран, Дюма). В противоположность «теории радикалов» она рассматривала часть молекулы, изменяющуюся в процессе химической реакции. Согласно этой теории все известные в то время органические вещества были отнесены по характеру их химических превращений к пяти типам:



При замене атома водорода в любом из этих типов на радикал можно получить различные органические соединения. Например:



Теория типов сыграла в свое время положительную роль. Она позволила создать более четкую систему классификации органических соединений, показав при этом возможность перехода одних соединений в другие. Однако теория типов стояла на идеалистических позициях, так как считалось, что строение органических веществ в ходе химических превращений познать нельзя, а значит, и невозможно предсказать их свойства. В теории типов рассматривались лишь превращения органических соединений в основном в реакциях обменного разложения. Таким образом, создатели и сторонники этой теории стояли на позициях *агностицизма* — идеалистического учения, проповедовавшего непознаваемость человеком объективного мира. В дальнейшем эта теория зашла в тупик. Большой фактический материал, накопленный к тому времени, уже не укладывался в известные типы. Введение же новых типов не спасало положения, и со временем для химиков органическая химия, по образному выражению Вёлера, стала казаться то «девственным тропическим лесом, полным самых замечательных вещей», то «страшными джунглями, в которые никто не решается проникнуть, так как кажется, что из них нет выхода».

Итак, к середине XIX столетия сложилось критическое положение, выход из которого мог быть только в создании теории, с помощью которой можно было бы не только объяснить строение органических соединений, но и предсказать пути их синтеза.

Для рождения новой теории уже были созданы некоторые существенные предпосылки. Было установлено, что углерод проявляет валентность, равную четырем (Кекуле и Кольбе), и что его атомы способны соединяться друг с другом в длинные углерод-углеродные цепи. Была также предложена (Купер) и с успехом применялась новая система изображения отдельных связей с помощью черточек-символов.

В 60-х годах XIX в. великий русский химик-органик А. М. Бутлеров (1828—1886), исходя из материалистических представлений о реальном существовании атомов и молекул и возможности установления их строения, впервые создал *теорию химического строения органических соединений*. Основная идея этой теории была сформулирована А. М. Бутлеровым в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества».

Сущность этой теории можно кратко сформулировать в виде таких положений.

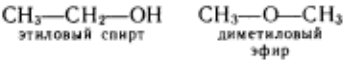
1. Атомы, входящие в состав молекулы органического вещества, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединены в определенном порядке, причем на соединение их друг с другом затрачивается определенная доля химического сродства. Последовательность соединения атомов в молекуле А. М. Бутлеров назвал *химическим строением*.

2. От строения молекул, т. е. от того, в каком порядке соединены между собой атомы в молекуле, зависят свойства вещества.

3. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и наоборот: химическое строение органического соединения может многое сказать о его свойствах. «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением»*.

4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов (атомных групп), находящихся в молекуле. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в случае, если они связаны друг с другом непосредственно.

Теория химического строения дала возможность объяснить явление *изомерии*. Например, одной и той же молекулярной формуле C_2H_6O могут соответствовать два различных по строению вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир:



Таким образом, этиловый спирт и диметиловый эфир — *изомеры*. Они имеют различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе. Различное химическое строение оп-

---

* **Бутлеров А. М.** Избранные работы по органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 72.

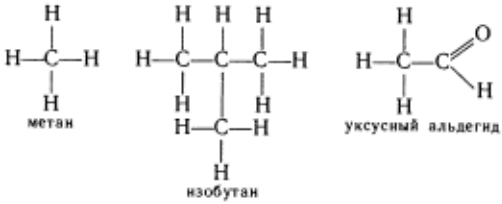
ределяет и различные свойства этих соединений. Так, этиловый спирт при обычных условиях реагирует с металлическим натрием и кислотами, а диметиловый эфир таких реакций не дает.

Значение теории химического строения А. М. Бутлерова исключительно велико. Благодаря этой теории стало возможно предсказать основные свойства органических соединений, предвидеть пути их целенаправленного синтеза. Теория химического строения впервые позволила химикам взглянуть на молекулу как на систему, в которой существует строгий порядок химической связи между атомами.

Теория А. М. Бутлерова и в наши дни не потеряла своего значения. Она легла в основу современных теоретических представлений органической химии.

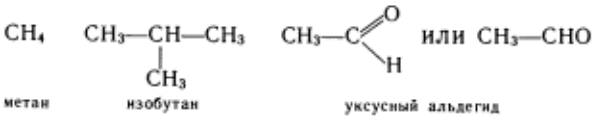
§ 2. Изображение органических соединений с помощью структурных формул

Изображения органических соединений с помощью символов для элементов и черточек для обозначения химических связей называются *структурными* формулами. Например:

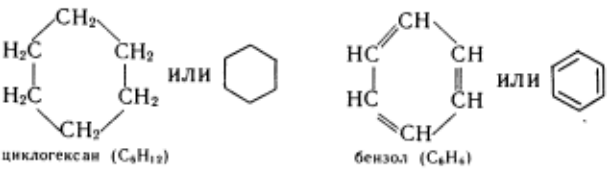


Простая связь (σ-связь) обозначается одной черточкой, двойная — двумя, тройная — тремя.

Обычно структурные формулы записывают в более сокращенном виде:



При изображении циклических соединений начертания символов углерода и водорода часто вообще опускают, а их присутствие при этом подразумевается:



Нельзя забывать, что любая, даже очень удачная структурная формула — всего лишь абстрактный образ молекулы. Она не является точным отображением реальной структуры и выражением свойств органической молекулы. Поэтому нельзя отождествлять схему молекулы — формулу — с реально существующей молекулой.

§ 3. Квантово-механические представления и электронное строение атомов

Квантовая механика (М. Планк, Л. де Бройль, Э. Шредингер, В. Гейзенберг) изучает движение и энергетическое состояние микрочастиц. Она позволила по-новому взглянуть на строение атома. Согласно квантово-механической теории электрон в атоме обладает двойственной природой: ему приписываются свойства как частиц, так и волны. Волновое же движение электрона в атоме может быть выражено *волновым уравнением*, выведенным Э. Шредингером (1926):

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi,$$

где h — постоянная Планка; m — масса частицы; x, y, z — координаты; U и E — потенциальная и полная энергии соответственно. Таким образом, уравнение Шредингера устанавливает соотношение между энергией E электрона и *волновой функцией* ψ, определяющей его различные энергетические состояния. Квадрат этой функции ψ^2 представляет собой *вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства вокруг ядра*, т. е. ψ^2 является мерой электронной плотности в данной точке атомного пространства. Такое пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется *электронным облаком* или *орбиталью*.

Орбитали различаются своими формами, объемом и пространственным расположением. Формы орбиталей и их размещение относительно друг друга имеют большое значение, так как от этого зависит пространственное расположение атомов в молекуле.

Состояние электрона, а следовательно, характер его орбиталей выражается четырьмя квантовыми числами: *главным* (n) и тремя побочными — *орбитальным* (l), *магнитным* (m_l) и *спиновым* (m_s).

Главное квантовое число n характеризует размеры орбитали, а значит, и энергию электрона — энергетический уровень орбитали. *Энергетический уровень (электронный слой)* — это совокупность электронов в атоме, обладающих одинаковым значением n. Увеличение главного квантового числа n ведет к возрастанию энергии электрона. Число n может изменяться от единицы до значения, соответствующего номеру периода, в котором находится данный элемент. Энергетические уровни (1, 2, 3 и т. д.) обозначают латинскими буквами: K, L, M и т. д.

Каждый энергетический уровень в свою очередь состоит из *подуровней*, число которых зависит от орбитального квантового числа l. На одном подуровне расположены электроны с одинаковым значением l и n.

Орбитальное квантовое число l определяет форму (симметрию) орбиталей и характеризует величину орбитального импульса движущегося электрона. Оно может принимать значения от 0 до $n-1$. При $n=1$ число $l=0$, если же $n=2$, то l равно 0 и 1.

Подуровням присвоены буквенные обозначения — s, p, d и f,

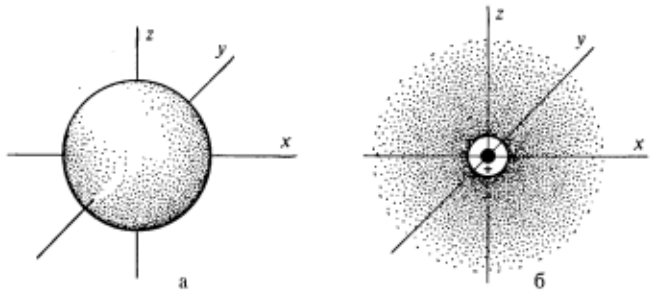


Рис. 1. Схема орбитали 1s-электрона:

а — сферическая форма 1s-орбитали; б — уменьшение электронной плотности с увеличением расстояния от ядра

поэтому атомные орбитали подразделяются соответственно на типы: *s*, *p*, *d*, *f*. Если электрон находится в состоянии с $l=0$, то его обычно называют *s*-электроном, а в состоянии с $l=1$ — *p*-электроном и т. д. *s*-Электроны образуют *s*-подуровень, *p*-электроны — *p*-подуровень и т. д.

Магнитное квантовое число m_l определяет пространственную ориентацию орбитали и число орбиталей на соответствующем подуровне. Оно изменяется в пределах от $-l$ до $+l$, т. е. может принимать $(2l+1)$ значений. При $l=0$ m_l также равно 0; в этом случае возможна только одна *s*-орбиталь, имеющая форму сферы, в центре которой расположено ядро атома. Эта орбиталь не имеет четкой границы, так как существует определенная вероятность обнаружения электронов даже на значительном расстоянии от атомного ядра (рис. 1). 1*s*-Орбиталь имеет меньшую по сравнению с другими орбиталями энергию. 2*s*-Орбиталь представляет собой сферу с ядром в центре, но по размерам больше 1*s*-орбитали. Она имеет и более высокую энергию. Если $l=1$, то $m_l=-1, 0, +1$; при таких значениях m_l возможны три *гантелеобразных* 2*p*-орбитали, направленные по трем взаимно перпендикулярным осям координат (x, y, z) и обозначаемые как $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Они обладают равной энергией.

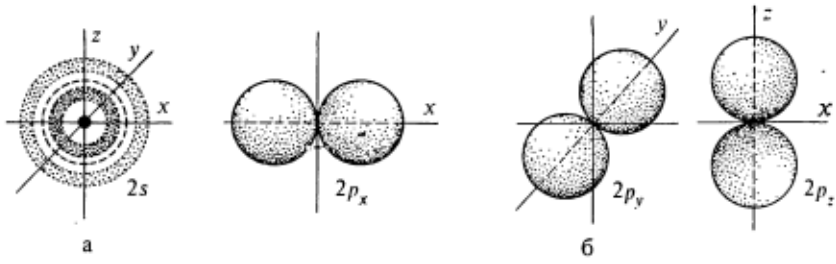


Рис. 2. Схемы орбиталей электронов:

а — орбиталь 2s-электрона; б — орбитали 2p-электронов, лежащие в трех взаимно перпендикулярных направлениях ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)

Таким образом, для s-подуровня возможна одна орбиталь, для p-подуровня — три $2p$-орбитали.

Формы облаков $2s$- и $2p$-электронов изображены на рис. 2. *Спиновое квантовое число* m_s обусловлено наличием у электрона собственного момента импульса. Оно соответствует двум возможным ориентациям электрона в магнитном поле и имеет два значения: $+^1/_2$ и $-^1/_2$ (вдоль силовых линий или против).

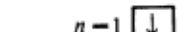
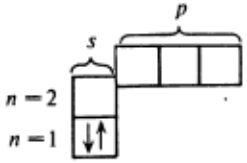
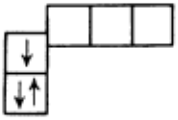
Согласно *принципу В. Паули* (1925) в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел. Это означает, что на одной и той же орбитали могут находиться лишь электроны с $m_s = +^1/_2$ и $-^1/_2$ (с антипараллельными спинами), но с одинаковыми значениями n, l, m_l. Такие электроны называются *спаренными*. Их обычно условно изображают в виде двух противоположно направленных стрелок ↑↓.

Взаимосвязь между главным и побочными квантовыми числами, а также электронные состояния атомов элементов первого и второго периодов периодической системы приведены в табл. 1 и 2.

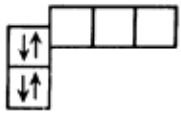
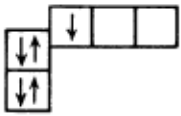
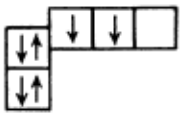
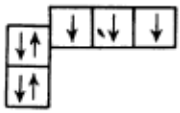
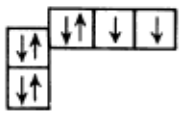
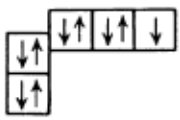
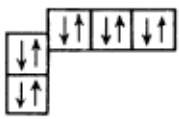
Таблица 1. **Взаимосвязь между главным и побочными квантовыми числами**

Главное квантовое число n	Подуровень		Магнитное квантовое число m_l	Спиновое квантовое число m_s	Максимальное число электронов	
	орбитальное квантовое число l	обозначение			в подуровне $2(2l+1)$	в уровне $2n^2$
1 (K)	0	s	0	$+1/2;\ -1/2$	2	2
2 (L)	0	s	0	$+1/2;\ -1/2$	2	8
	1	p	$-1;\ 0;\ +1$	$+1/2;\ -1/2$	6	
3 (M)	0	s	0	$+1/2;\ -1/2$	2	18
	1	p	$-1;\ 0;\ +1$	$+1/2;\ -1/2$	6	
	2	d	$-2;\ -1;\ 0;\ +1;\ +2$	$+1/2;\ -1/2$	10	

Таблица 2. **Электронные состояния атомов элементов I и II периодов**

Порядковый номер элемента	Элемент	Строение электронных подуровней	Обозначение электронной конфигурации атома	Валентность
1	H		$1s$	1
2	He		$1s^2$	0
3	Li		$1s^2 2s$	1

Продолжение табл. 2

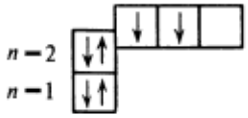
Порядковый номер элемента	Элемент	Строение электронных подуровней	Обозначение электронной конфигурации атома	Валентность
4	Be		$1s^2 2s^2$	0(2)
5	B		$1s^2 2s^2 2p$	1(3)
6	C		$1s^2 2s^2 2p^2$	2(4)
7	N		$1s^2 2s^2 2p^3$	3
8	O		$1s^2 2s^2 2p^4$	2
9	F		$1s^2 2s^2 2p^5$	1
10	Ne		$1s^2 2s^2 2p^6$	0

§ 4. Строение электронных подуровней атома углерода и его особенности

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

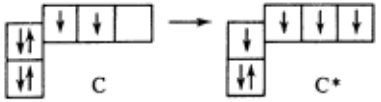
Углерод — первый элемент IV группы периодической системы элементов. Два его электрона находятся на внутреннем *K*-уровне, а на внешнем, *L*-уровне, — четыре электрона.

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



или $1s^2 2s^2 2p^2$

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



или $1s^2 2s 2p^3$

В результате такого перехода образуются четыре неспаренных электрона (один s- и три p-): $2sp^3$. Это возможно потому, что состояния $2s$ и $2p$ очень близки в энергетическом отношении. Затраченная при этом энергия (676,2 кДж/моль) затем с избытком компенсируется при образовании четырех связей. Но, учитывая строение электронной оболочки атома углерода в возбужденном состоянии, можно ошибочно предположить, что, например, в молекуле метана имеются четыре неравноценных связи: одна s—s-связь и три s—p-связи. Это противоречит экспериментальным данным, согласно которым в симметрично построенных соединениях углерода (метан, четыреххлористый углерод и др.) все связи (C—H или C—Cl) совершенно одинаковы. Теоретическое объяснение этого факта основывается на возможной *гибридизации* (смешении) атомных орбиталей (Л. Полинг, Ж. Слейтер, 1931). Было показано, что орбитали не могут существовать в изолированном, «чистом» виде; они обязательно влияют друг на друга. Минимумом энергии обладают только смешанные, гибридные орбитали.

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

sp^3-Гибридизация. При этой гибридизации происходит смешение одной $2s$- и трех $2p$-орбиталей. В результате образуются четыре одинаковые гибридные орбитали, имеющие большую электронную плотность по одну сторону ядра. Поэтому каждая из гибридных орбиталей склонна в большей степени перекрываться с другими орбиталями, чем отдельные «чистые» $2s$- и $2p$-орбитали.

Все четыре гибридные орбитали строго ориентированы в пространстве, создавая своими утолщенными «лепестками» геометри-

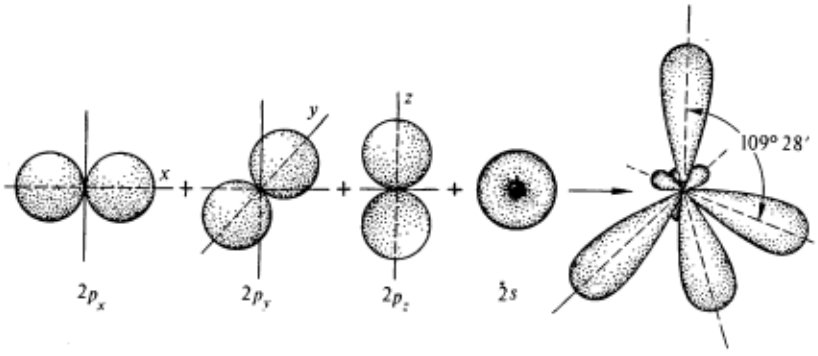


Рис. 3. Схема образования четырех sp^3-гибридных атомных орбиталей

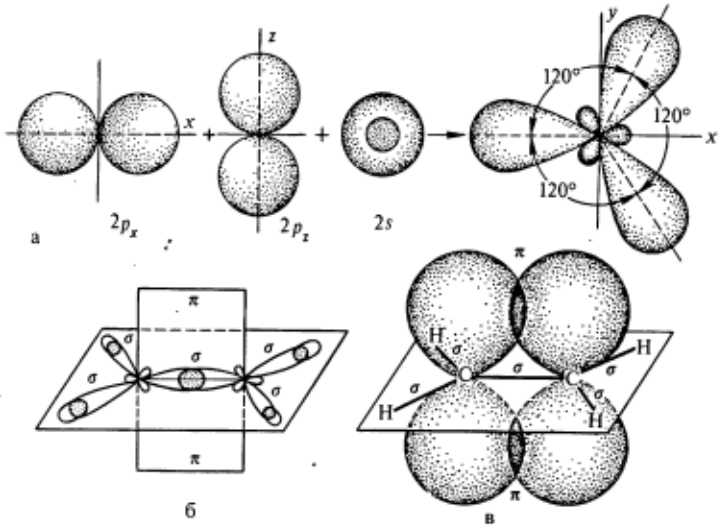


Рис. 4. Схема образования трех sp^2-гибридных атомных орбиталей (а); схема строения связей этилена (б); образование π-связи за счет перекрывания двух негибридизованных 2p-электронов (в)

ческую фигуру — тетраэдр, так как они расположены относительно друг друга под углом 109°28′ (рис. 3).

Состояние углеродного атома с sp^3-гибридными орбиталями называют *первым валентным состоянием*. Оно характерно для предельных углеводородов.

sp^2-Гибридизация. Эта гибридизация — результат смешения одной 2*s*- и двух 2*p*-орбиталей. При этом образуются три гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (плоскость равностороннего треугольника). Третья 2*p*-орбиталь, не принимающая участия в гибридизации, сохраняет свою прежнюю форму и располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей (рис. 4). Такое состояние

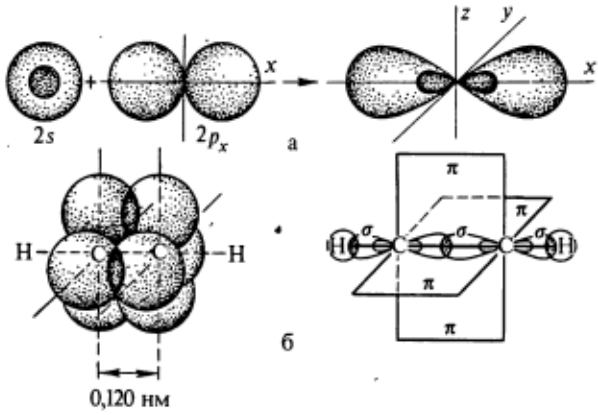


Рис. 5. Схема образования двух sp-гибридных атомных орбиталей (а) и схематическое изображение связей в ацетилене (б)

атома углерода называется *вторым валентным состоянием*. Этот тип гибридизации характерен для углерода, связанного двойной связью (непредельные углеводороды ряда этилена).

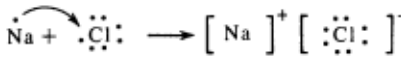
sp-Гибридизация. При смешении одной 2*s*- и одной 2*p*-орбитали образуются две гибридные орбитали, расположенные на одной прямой линии. Остальные две 2*p*-орбитали, не участвующие в гибридизации, расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 5). При таком типе гибридизации углерод находится в *третьем валентном состоянии*. Эта гибридизация характерна для атомов углерода, связанных тройной связью (непредельные углеводороды ряда ацетилена).

§ 5. Природа и типы химической связи

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

Основные типы химической связи — ионная и ковалентная связи.

Ионная (электровалентная, или гетерополярная) связь. С помощью ионной связи построено большинство неорганических соединений. Эта связь возникает между атомами, которые сильно отличаются по электроотрицательности. Процесс образования связи состоит в передаче электрона от одного атома к другому. Образовавшаяся при этом общая электронная пара затем переходит (смещается) к одному из соединяющихся атомов — возникают два противоположно заряженных иона, которые связываются силами электростатического взаимодействия. Схематически это можно представить так:

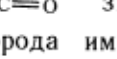


Ионная связь имеет свои особенности. Она отличается значительной полярностью, а вещества, содержащие такую связь, характеризуются высокими (по сравнению с органическими веществами) температурами плавления и кипения, хорошей растворимостью в полярных растворителях, огромной скоростью протекания реакций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

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



Ковалентная связь — наиболее распространенный тип химической связи в органической химии. Она образуется при перекрывании орбитали одного атома с орбиталью другого. Таким образом, при образовании ковалентной связи образуются устойчивые электронные оболочки (октеты) путем обобществления электронов, а не путем их отдачи — присоединения. Такой механизм образования химической связи иногда называют «обменным механизмом».

Молекула с ковалентной связью может быть *неполярной*, если связанные этой связью атомы имеют одинаковые электроотрицательности (например, в случае молекулы водорода). Если же один из атомов обладает бо́льшим сродством к электрону и в результате этого электронная плотность смещена в его сторону, то такая молекула или связь будет *полярной*. Например, в формуле карбонильной группы  знаки δ+ и δ— (дельта) означают, что на атоме кислорода имеется избыточная электронная плотность (частичный отрицательный заряд), а на углероде — их дефицит (частичный положительный заряд). Таким образом, чем больше разница в электроотрицательности атомов, связанных ковалентной связью, тем более полярна молекула (или связь). Однако полярность связи в органических соединениях — величина непостоянная. Она часто изменяется под влиянием многих факторов: природы атакующего реагента, характера растворителя и т. д. Полярность является очень важной характеристикой химических связей, определяя во многом физические и химические свойства и поведение органических соединений. От наличия того или иного заряда на атоме зависит его реакционная способность.

Полярность связи, т. е. степень смещения электронной плотности, может быть охарактеризована с помощью *электрических моментов диполей*. Электрический момент диполя μ связи является векторной величиной, равной произведению заряда *e* на расстояние *r* между центрами тяжести зарядов: $\mu = er$, и измеряется в кулонметрах (Кл·м)*. Электрический момент диполя молекулы, имеющей несколько связей, можно представить как векторную сумму

* В литературе электрический момент диполя иногда выражают в дебаях (D) ($1D = 3{,}34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

электрических моментов диполей этих связей, полученную путем сложения их по правилам векторной алгебры: $\mu = \sum_i \vec{\mu}_i$.

Кроме полярности, которая характеризует химические связи в статическом состоянии, каждая связь может обладать еще и *поляризуемостью* — способностью изменять свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля.

Связь между атомами, осуществляемая одной парой электронов, называют *простой* (одинарной) или σ *(сигма)-связью*. Такая связь образуется перекрыванием двух орбиталей *s*-электронов (σ-электронов) или перекрыванием орбиталей *s*-электрона (например, атома водорода) с sp^3-гибридными орбиталями атома углерода (при образовании, например, молекулы метана), или за счет перекрывания двух sp^3-гибридных орбиталей атомов углерода (в предельных углеводородах):

$$\underset{s}{H}—\underset{s}{H} \qquad \underset{sp^3}{C}—\underset{s}{H} \qquad \underset{sp^3}{C}—\underset{sp^3}{C}$$

σ-Связь характерна для предельных углеводородов, углеродные атомы в которых находятся в первом валентном состоянии (sp^3-гибридизация).

Если в образовании ковалентной связи принимают участие две или более электронных пар, то такую химическую связь называют *кратной*. Она может быть *двойной* (в случае двух пар электронов) или *тройной* (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ-связи и одной или двух π-связей. π-Связь осуществляется негибридизованными 2*p*-электронами (π-электронами).

В случае двойной связи (C=C) простая σ-связь осуществляется за счет перекрывания sp^2-гибридных орбиталей атомов углерода и расположена в плоскости, в которой находятся все ядра атомов углерода и водорода. Вторая связь (π-связь) между углеродными атомами образуется двумя 2*p*-электронами (негибридизованными) и лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости σ-связей (см. рис. 4). Двойная углерод-углеродная связь характерна для этиленовых углеводородов; углерод, связанный двойной связью, находится во втором валентном состоянии (sp^2-гибридизация).

Тройная углерод-углеродная связь (C≡C) образована одной σ-связью (перекрывание двух гибридных *sp*-атомных орбиталей) и двумя π-связями (перекрывание двух негибридизованных орбиталей от каждого соседнего углеродного атома). σ-Связь в тройной связи расположена на одной прямой линии, представляющей собой ось трех σ-связей. Две π-связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (см. рис. 5). Тройная углерод-углеродная связь характерна для ацетиленовых углеводородов, в которых атом углерода, связанный тройной связью, находится в третьем валентном состоянии (*sp*-гибридизация).

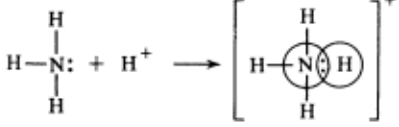
Как уже говорилось, ковалентная связь характеризуется ярко выраженной направленностью в пространстве. В этом и

состоит отличие ковалентной связи от других видов связи. Направленность химической связи означает, что образование ковалентных связей атомом углерода происходит не в любых направлениях пространства, а только в определенных, составляющих друг с другом углы, величина которых зависит от валентного состояния углерода. Так, при sp^3-гибридизации угол между гибридными орбиталями составляет 109°28′, при sp^2-гибридизации он равен 120°, а при sp-гибридизации — 180°.

Кроме направленности ковалентную связь характеризует д л и н а связи, равная расстоянию между ядрами атомов, выраженная в нанометрах (1 нм $= 10^{-9}$ м). Длина химической связи зависит от ее характера: чем больше кратность связи, тем она короче (С—С 0,154 нм; С=С 0,134 нм; С≡С 0,120 нм).

Ковалентная связь определяется также э н е р г е т и ч е с к о й характеристикой: выше энергия связи — прочнее связь.

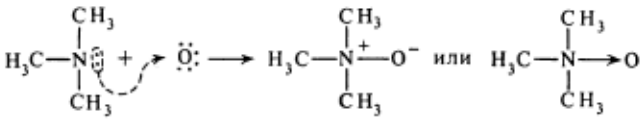
Координационная связь — частный случай ковалентной связи. Такая связь возникает, когда один из атомов имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, готов ее принять (имеет свободную орбиталь). Как принято говорить, второй атом имеет «электронную вакансию». У него до октета не хватает двух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



ион аммония

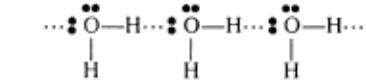
Атом, который обладает неподеленной парой электронов и предоставляет их для образования новой химической связи, называется *донором*, а атом, который принимает их, — *акцептором*. Поэтому, такую связь часто называют *донорно-акцепторной связью*.

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



триметиламин оксид триметиламина

Водородная связь (Н-связь). Такая связь возникает между атомами, имеющими свободную электронную пару (например, кислород, азот, фтор и др.), и водородом, который связан с другим атомом высокополярной ковалентной связью (например, $\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H}$). В этом случае водород обладает довольно высокой протонной подвижностью, в результате чего возникает связь особого типа (Н-связь), энергия которой составляет всего 12,5—21 кДж/моль. Возникновение такой связи, например между молекулами воды, можно изобразить в виде схемы



Особое поведение некоторых гидроксилсодержащих соединений (спиртов, кислот и т. д.) объясняется образованием водородной связи. Для таких веществ характерны более высокие температуры кипения и плавления, наблюдается изменение растворимости и электрической проводимости и т. д. Например, водородная связь обусловливает ассоциацию молекул в случае карбоновых кислот (см. гл. III, § 20).

Водородная связь играет огромную роль в живой природе. Вода, входящая в состав животных и растительных организмов, образует водородные связи, которые во многом определяют ее свойства. Не будет преувеличением сказать, что для химии всего живого водородная связь важна не менее, чем углерод-углеродная связь. Водородная связь образуется во многих системах, используемых в качестве строительных растворов и вяжущих материалов. Она играет большую роль в процессах крашения, в приготовлении некоторых полимерных материалов, при окислении масел и т. д.

§ 6. Типы органических реакций и их механизмы

В органической химии часто встречаются следующие типы химических реакций.

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

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

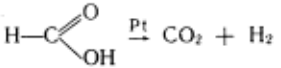
Реакции замещения. В молекуле один атом (или группа атомов) замещается другим атомом (или группой атомов), в результате чего образуются новые соединения:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

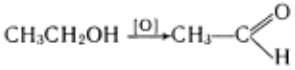
Реакции отщепления. В результате такой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:

$$CH_3—CH_2Br \xrightarrow[\text{(спиртовой р-р)}]{NaOH} CH_2{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

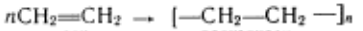
Реакции разложения. Эти реакции приводят к образованию новых веществ более простого строения в результате разложения исходного соединения на два или более:



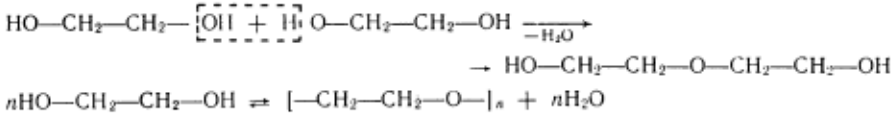
Реакции окисления. При окислении исходного соединения кислородом воздуха в присутствии катализаторов или окислителями образуется новое вещество:



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

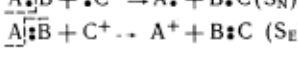


Реакции конденсации и поликонденсации. Образуется более сложное вещество в результате соединения нескольких молекул (иногда — большого числа), протекающего с отщеплением более простых веществ (воды, аммиака и др.):



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

1. *Гетеролитическому, или ионному:*



---

* Под атакующим реагентом обычно понимают наиболее простое по строению вещество.

Например:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br \rightleftarrows CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + Br^-$$

2. *Гомолитическому, или радикальному:*

$$A\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{|}}B + C\bullet \rightarrow A\bullet + B{:}C \quad (S_R)$$

Например:

$$C_6H_5{-}CO{-}O{-}O{-}CO{-}C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5{-}COO\bullet$$

При гетеролитическом, или ионном, механизме возможны два типа реакций: *нуклеофильное замещение* (S_N) и *электрофильное замещение* (S_E)*.

Первый тип реакции (S_N) сопровождается образованием конечного продукта (BC) и промежуточной заряженной частицы — аниона, а второй (S_E) — того же продукта и катиона. При этом, независимо от природы реагента, электронная пара, связывающая атомы A и B, не разъединяется, а целиком переходит к одному из атомов (A или B). Реагент, который предоставляет электронную пару для образования новой ковалентной связи, называется *нуклеофильным* или *электронодонорным*. Такими реагентами могут быть OH^-, $\ddot{N}H_3$, NH_2^-, CN^-, анионы галогенов, анионы кислот и т. д. Реакции, идущие при участии таких реагентов, называются реакциями *нуклеофильного замещения* (отщепления или присоединения). При этом реагирующая молекула проявляет *электрофильные* свойства. В результате образуются продукт реакции и анион, активно вступающий в дальнейшее взаимодействие с компонентами реакции. Например:

$$R{-}\overset{\delta+}{C}H_2{-}\overset{\delta-}{Cl} \xrightarrow{:OH^-} R{-}CH_2{-}OH + \ddot{Cl}^-$$

Если же атакующий реагент не располагает электронной парой для вновь образующейся ковалентной связи, то он является *электрофильным*, или *электроноакцепторным*. В качестве таких реагентов чаще всего выступают ионы H^+, катионы галогенов и некоторые соли. Реакции, идущие с участием таких реагентов, называются реакциями *электрофильного* замещения (соответственно также отщепления или присоединения). При этом реагирующая молекула проявляет *электронодонорные* свойства, так как новая связь образуется за счет ее пары электронов. Такая реакция приводит к образованию конечного продукта и катиона — промежуточной частицы:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl^+} CH_3^+ \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl + Cl^+$$

---

* S — от лат. substitutio — замещение; N — nucleophilic; E — electrophilic; R — radix.

Гомолитические (радикальные) реакции идут в том случае, если атакующий реагент — *свободный радикал* (частица с неподеленным электроном, см. с. 26). По радикальному механизму могут протекать реакции замещения, присоединения или отщепления (последние две реакции чаще идут по ионному механизму). Например:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

$$CH_4 + Cl\bullet \rightarrow CH_3\bullet + HCl$$

$$CH_3\bullet + Cl{:}Cl \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$$

Ионные (гетеролитические) реакции катализируются обычно кислотами или основаниями, на них не влияют свет и свободные радикалы. Они зависят от природы растворителя и редко идут в паровой фазе. Радикальные (гомолитические) реакции катализируются светом, высокой температурой или веществами, способными распадаться на радикалы. Эти реакции протекают обычно в неполярных растворителях или паровой фазе.

§ 7. Взаимное влияние атомов в молекуле

Взаимное влияние атомов в молекуле связано в первую очередь с перераспределением в ней электронной плотности под влиянием присутствующих атомов или групп атомов, отличающихся по электроотрицательности. В симметричной молекуле, состоящей из схожих по электроотрицательности атомов (при условии, если молекула находится в статическом состоянии), электронная плотность распределена равномерно. Однако под влиянием реагента в органической молекуле может происходить частичное смещение электронного облака, и особенно это заметно в случае ее несимметричного строения (например, $R—CH{=}CH_2$), а также, когда молекула построена из различающихся по электроотрицательности атомов. Такое смещение электронной плотности всегда происходит в сторону атома (группы) с бóльшей электроотрицательностью: $\overset{\delta+}{C}H_3—\overset{\delta-}{C}l$. В результате этого σ-связь поляризуется, оказывая влияние на соседние связи. Эффект, связанный со смещением электронной плотности вдоль σ-связей под влиянием различных по своей электронной природе атомов или групп, называется *индуктивным эффектом* (*I*). Этот эффект является наиболее простой формой проявления взаимного влияния атомов в молекуле. По мере удаления от атома (или группы атомов), вызывающего частичное смещение электронной плотности, влияние индуктивного эффекта в насыщенных системах быстро ослабевает, например:

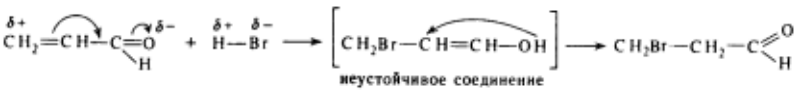
$$\overset{\delta'''+}{C}H_3 \rightarrow \overset{\delta''+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta'+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{C}l \quad (\delta''' + \ll \delta'' + \ll \delta' +)$$

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

Классическим примером проявления индуктивного эффекта является возрастание силы уксусной кислоты при замене атома водорода в метильной группе на галоген: $Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow C(=O) \leftarrow O \leftarrow H$.

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

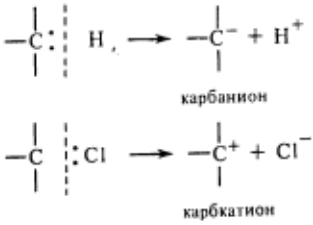
В молекулах с сопряженными двойными связями, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители, под влиянием последних происходит смещение π-электронного облака вдоль системы. В результате этого на противоположных концах такой системы появляются различные по знаку, но равные по величине *частичные* заряды (δ). Такой тип электронного влияния называется *эффектом сопряжения* (С) или *мезомерным эффектом** (М). Как и в случае индуктивного эффекта, группы, смещающие π-электронную плотность в сторону системы, проявляют +С-эффект. Наоборот, группы, вызывающие такое смещение в свою сторону, обладают —С-эффектом. Сопряжение связей в нереагирующей молекуле называется *статическим эффектом сопряжения*. При взаимодействии молекулы, имеющей систему сопряженных связей, с атакующим реагентом в этой системе происходят глубокие изменения, связанные с перераспределением электронной плотности. В этом случае проявляется *динамический эффект сопряжения*. Примером влияния эффекта сопряжения на направление реакции может служить реакция ненасыщенного альдегида (акролеина) с бромистым водородом. Реакция идет не по правилу Марковникова (см. с. 66), так как этот альдегид имеет систему двух сопряженных двойных связей (этиленовая и карбонильная), к концам которой и происходит присоединение HBr (за счет перераспределения электронной плотности):



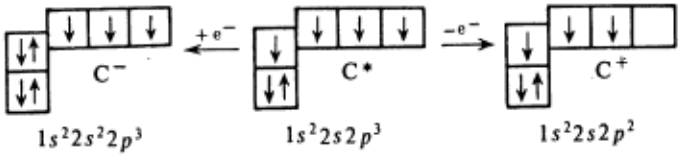
§ 8. Органические ионы. Понятие о свободных радикалах

При полном смещении электронного облака в молекуле в сторону одного из атомов (гетеролитический разрыв связей) может произойти образование *органических ионов*. Например, для атома углерода возможны следующие превращения (в зависимости от характера реагента и условий реакции):

* От греч. mesos — средний, meros — часть.



Образование таких органических ионов — *карбаниона и карбкатиона (иона карбония)* — в результате электронных переходов можно изобразить в виде схемы



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

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

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

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

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

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

$$Pb(CH_3)_4 \underset{\text{охл.}}{\overset{t^\circ}{\rightleftharpoons}} Pb + 4CH_3\bullet$$

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

Чтобы получить свободные радикалы, необходимо затратить определенную энергию. Существует несколько способов их получения: нагревание органических веществ до температуры 700—1000°С (термическое разложение)

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3—CO—CH_3} \xrightarrow{h\nu} 2CH_3\bullet + CO$$

радиационное разложение под действием β- и γ-излучения

$$\overset{+}{H_2O} + H_2O \rightarrow H_3\overset{+}{O} + HO\bullet$$

($\overset{+}{H_2O}$ — молекулярный ион воды, образовавшийся при вырывании электрона из молекулы под действием β-излучения).

Чаще всего свободные радикалы получают путем термического разложения пероксидов, гидропероксидов, диазо- и азосоединений, например:

$$\underset{\substack{\text{гидропероксид}\\ \text{ацетила}}}{CH_3—COOOH} \rightarrow CH_3COO\bullet + HO\bullet \rightarrow \bullet CH_3 + CO_2$$

О получении свободных радикалов см. также гл. XIII, § 3.

Свободные радикалы вступают в следующие реакции:

1) замещения

$$Cl\bullet + CH_4 \rightarrow CH_3\bullet + HCl$$

2) присоединения и распада*

$$CH_3\bullet + CH_2=CH_2 \rightleftarrows CH_3—CH_2—CH_2\bullet$$

3) изомеризации

$$CH_3—CH_2—CH_2\bullet \rightarrow CH_3—\overset{\bullet}{C}H—CH_3$$

4) рекомбинации

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \rightarrow CH_3—CH_3$$

5) диспропорционирования:

$$2R—CH_2—CH_2\bullet \rightarrow R—CH=CH_2 + R—CH_2—CH_3$$

---

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

$$\overset{\beta}{R}—\overset{\alpha}{CH_2}—CH_2\cdot \rightarrow R\cdot + CH_2=CH_2 \text{ или } R—\underset{\beta|}{\overset{\alpha}{CH}}—CH_2\cdot \rightarrow R—CH=CH_2 + H\cdot$$
$$\quad\quad\quad

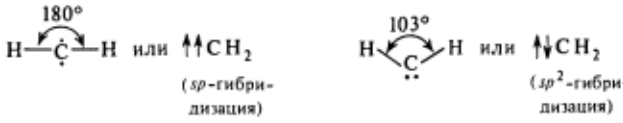
Время жизни свободных радикалов алифатического ряда очень небольшое. Например, полупериод существования* радикала метила $CH_3\cdot$ равен 0,006 с (сравните: время жизни атомарного водорода составляет 0,1 с). Однако именно свободные алифатические радикалы с малым временем жизни имеют наибольшее значение. С участием таких радикалов протекают реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирования предельных углеводородов, а также процессы горения, термического разложения (пиролиза), взрыва, полимеризации, деструкции и т. д. Многие реакции, идущие в живом организме, также осуществляются, по-видимому, при участии свободных радикалов.

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

$$H_2C{=}CH_2 \rightleftharpoons H_2\dot{C}{-}\dot{C}H_2$$

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

Представляют интерес двухвалентный радикал *метилен* $\ddot{C}H_2$ (*карбен*) и его производные (*карбены*). В триплетном и синглетном состояниях метилен имеет следующее строение:



триплетное состояние — синглетное состояние

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

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

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

---

* Время, в течение которого половина метильных радикалов превращается в этан: $2CH_3\cdot \rightarrow CH_3{-}CH_3$.

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

Каменные и бурые угли — источник очень многих органических продуктов. Каменный уголь представляет собой смесь сложных органических веществ, которые образовались при разложении древесных и растительных остатков без доступа воздуха в течение миллионов лет. Уголь является одним из важнейших и перспективных видов химического сырья, так как его мировые запасы намного превышают запасы нефти и газа. О методах переработки угля и продуктах, выделяемых из него, см. гл. IX, § 4.

Переработка **битуминозных** или **горючих сланцев** дает химической промышленности сланцевое масло, из которого получают бензин и другие виды топлива, масла́, битум и т. д.

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

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

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

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

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ежедневно в химических лабораториях мира синтезируется огромное количество новых органических соединений, строение которых необходимо строго доказать и обосновать.

С этой целью разработаны специальные методы анализа и исследования органических соединений, с помощью которых можно судить о качественном и количественном составе и, самое главное, об их химической структуре. Для получения полной информации о составе и строении органических веществ наряду с аналитическими (классическими) методами анализа применяют и специальные — физико-химические (инструментальные) методы исследования.

§ 9. Качественный и количественный элементный анализ

Качественный анализ позволяет установить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества (кроме углерода и водорода в органических соединениях могут содержаться кислород, азот, сера, галогены, фосфор и другие элементы). Принцип качественного анализа заключается в переводе химических элементов в неорганические соединения, которые затем легко определяются общими аналитическими методами. Например, при обнаружении углерода и водорода органическое соединение сжигают, а образование оксида углерода CO_2 и воды определяют по помутнению раствора $Ca(OH)_2$ и наличию капель воды на стенках пробирки, в которой проводилось сожжение. Галоген в органическом веществе определяют по методу Бейльштейна. Для этого на предварительно прокаленную в пламени горелки медную проволочку наносят каплю определяемого раствора и затем ее снова помещают в пламя. При наличии галогена немедленно появляется ярко-зеленая окраска пламени.

Количественный анализ. После того как станет известно, из каких элементов состоит вещество, устанавливают их процентное содержание. Углерод и водород всегда определяют совместно из одной навески.

Точную навеску (~5 мг) органического вещества сжигают в кварцевой трубке в токе чистого кислорода. Образовавшиеся при этом CO_2 и H_2O улавливаются специальными аппаратами, наполненными поглотителями; диоксид углерода поглощают *аскаритом* (щелочь, смешанная с асбестом), а воду — *ангидроном* [безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$]. По разности масс этих аппаратов до и после анализа рассчитывают процентное содержание С и Н.

Азот обычно определяют по *способу Дюма — Прегля*. Точную навеску вещества (~3 мг) сжигают в кварцевой трубке в токе чистого диоксида углерода в присутствии оксида меди. Образующиеся оксиды азота восстанавливают до элементарного азота с помощью восстановленной меди, помещенной в виде сетки в кварцевую трубку. Диоксид углерода и вода, выделившиеся при сгорании, поглощаются 40%-ным раствором гидроксида калия, а азот собирают над ним в специальном приборе — *азотометре*. По объему собранного азота рассчитывают его процентное содержание.

Серу и галогены определяют быстрым и точным *методом Шенигера*. Точную навеску органического вещества сжигают на платиновом катализаторе в атмосфере кислорода. Продукты сгорания поглощают водой или щелочью (с добавлением пероксида водорода) и титруют специальными растворами.

Разработаны новые методы анализа, основанные, например, на применении спектроскопии, полярографии, газовой и газожидкостной хроматографии.

После того как вещество проанализировано и установлено процентное содержание входящих в него элементов, находят его *молекулярную* или, как часто называют, *брутто-формулу*. Допустим, результат анализа показал, что в состав вещества входят 85,71% (мас.) углерода и 14,28% (мас.) водорода. Процентное содержание каждого элемента делят на его атомную массу, так как чем она больше, тем меньше атомов соответствует найденному процентному содержанию:

$$85{,}71 : 12{,}01 = 7{,}14, \quad 14{,}28 : 1{,}008 = 14{,}17.$$

При делении полученных частных на меньшее из них (7,14) получают следующее соотношение:

$$\frac{\text{число атомов C}}{\text{число атомов H}} \approx \frac{1}{2},$$

т. е. на каждый атом углерода приходится два атома водорода. Из этих расчетов следует, что простейшей формулой для данного вещества может быть CH_2. Однако она не соответствует действительности, так как такому соотношению отвечает целый ряд формул — C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и т. д. Для нахождения истинной формулы вещества необходимо знание его молекулярной массы. Если она, например, равна 70, тогда состав молекулы выражается формулой C_5H_{10}.

§ 10. Физико-химические (инструментальные) методы исследования

Несмотря на то, что химические методы анализа органических веществ играют в органической химии значительную роль, давая богатую информацию об их строении, в настоящее время все больше используются *физико-химические (инструментальные) методы исследования.*

Эти методы позволяют быстро, а главное, с большой точностью установить самые тонкие особенности в строении органических соединений. Преимущества этих методов бесспорны: с их помощью получают информацию о взаимном расположении атомов и молекул в веществе и об их взаимодействии; химические методы такой информации не дают, так как они связаны или с превращениями веществ, или с их разрушением.

Важнейшими из физико-химических методов являются *оптическая спектроскопия* (в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях), *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР), *хроматография, метод электрических моментов диполей, рентгеноструктурный анализ* и др.

Одним из наиболее эффективных методов исследования можно считать *оптическую спектроскопию.* При прохождении света (УФ, видимого или ИК, т. е. электромагнитных волн с определенной энергией) через раствор органического вещества происходит его частичное или полное поглощение (это зависит от энергии светового пучка и от строения органического вещества). Таким образом, оптическая спектроскопия исследует зависимость интенсивности поглощения света от длины волны (энергии). Поглощенная молекулой энергия может вызвать или переход электрона с одного энергетического уровня на другой, с более высокой энергией (УФ-спектроскопия), или привести к колебанию и вращению атомов (ИК-спектроскопия). Поскольку спектры поглощения в УФ и видимой областях связаны с электронными переходами, то эти спектры называются также *электронными спектрами.* В общем спектре электромагнитных волн они находятся в интервале от 200 до 1000 нм.

Зависимость поглощения от длины волны записывается в виде спектральной кривой (рис. 6), которая характеризуется двумя величинами: положением максимума поглощения (в нм) и его интенсивностью (чаще в единицах ε или $\lg \varepsilon$).

Электронные спектры поглощения являются важнейшей характеристикой органических соединений, так как тесно связаны с их строением, физико-химическими

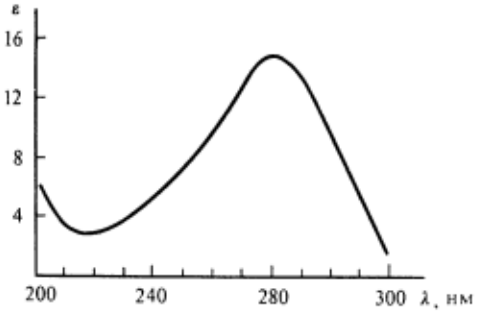


Рис. 6. УФ-Спектр поглощения ацетона

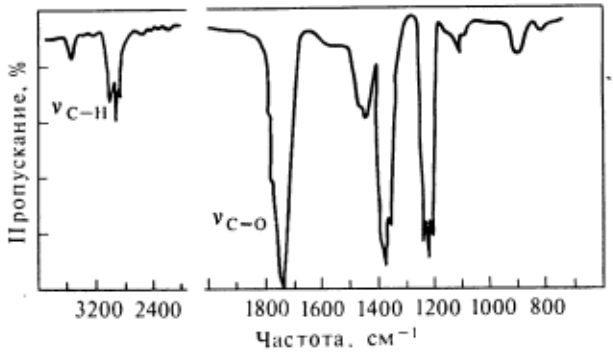


Рис. 7. ИК-Спектр ацетона

свойствами и реакционной способностью. Современные спектральные приборы — *спектрофотометры* — записывают спектр автоматически.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия исследует область от 500 до 5000 $см^{-1}$. Эту размерность имеет волновое число (или частота) ν, которое показывает число волн, укладывающихся на единице длины пути светового луча. Существует следующее соотношение между волновым числом (частотой) и длиной волны: $\nu(см^{-1}) = 1/\lambda(см)$.

Инфракрасные спектры (рис. 7) дают наибольшую информацию о структуре вещества. С их помощью можно получить сведения о состоянии молекулы, связанном с колебательными и вращательными движениями ядер атомов. ИК-спектры называют также *молекулярными спектрами*. Метод ИК-спектроскопии основан на способности молекул вещества поглощать только те частоты ИК-излучения, энергия которых точно соответствует разности двух уровней энергии связи. Это приводит к изменению (растяжению или изгибу) соответствующих связей, т. е. к колебанию или вращению ядер атомов и молекул. Частоты этих колебаний зависят не только от характера отдельных связей, но и от их окружения. Поэтому ИК-спектры по сравнению с электронными более сложные.

Каждой группе атомов на ИК-спектре соответствуют определенные частоты поглощения. Такие частоты называются *характеристическими*. К ним относятся, например, валентные колебания связей C=O (1740—1720 $см^{-1}$), C=C (1680—1620 $см^{-1}$), C—H (3100—2850 $см^{-1}$), O—H (3600—3200 $см^{-1}$) и др. Сравнение спектров поглощения исследуемого вещества со спектрами соединений, строение которых установлено, позволяет определить структуру этого вещества.

В последние годы одним из наиболее распространенных методов исследования органических соединений стал *метод ядерного магнитного резонанса* (ЯМР). Особенно широко применяется ядерный магнитный резонанс на протонах — *протонный магнитный резонанс* (ПМР), принцип которого заключается в следующем. Ядра некоторых атомов, в том числе и водорода (протон), обладают магнитным моментом. Если протон находится в постоянном магнитном поле, то его магнитный момент может быть ориентирован в направлении магнитного поля или против него. Поскольку ориентация в направлении этого поля более выгодна, переменить его на противоположное можно только при сообщении протону дополнительной энергии (ΔE). Если образец вещества облучать радиоволнами с переменной частотой, то можно подобрать такое значение ν, при котором квант энергии $h\nu$ для конкретного протона будет равен ΔE, т. е. при этом возможно изменение ориентации магнитного момента (спин $-1/2$ меняется на $+1/2$). В это время будет наблюдаться поглощение излучения веществом, что отмечается появлением соответствующего пика поглощения. Меняя частоту в области всего спектра, можно получить сигналы всех протонов, содержащихся в молекуле образца. Сигналы протонов, принадлежащих к различным группам (CH_3, CH_2, CH и т. д.), находятся друг от друга на определенном расстоянии, которое называется *химическим сдвигом*. Этот сдвиг измеряется по

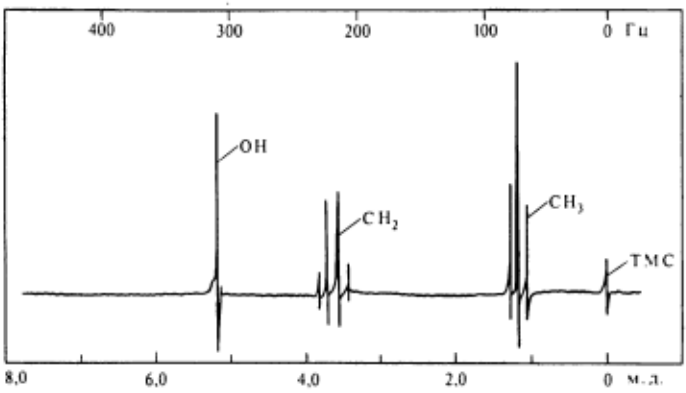


Рис. 8. ПМР-Спектр этилового спирта CH_3—CH_2—OH; ТМС — сигналы протонов эталона — триметилсилана

отношению к сигналу эталона — тетраметилсилану $(CH_3)_4Si$ (ТМС) и выражается в относительных единицах — миллионных долях магнитного поля или резонансной частоты (м. д.).

Число сигналов в спектре ПМР показывает, сколько типов протонов содержится в молекуле вещества, а химический сдвиг (положение сигналов) определяет вид протонов (алифатические, ароматические, первичные, вторичные и т. д.). Это связано с тем, что химический сдвиг сигнала протона определяется его электронным окружением. На рис. 8 приведен ПМР-спектр этилового спирта, содержащего три различных протона.

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О НОМЕНКЛАТУРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В течение длительного времени названия органическим веществам давали по случайным признакам. Чаще всего эти названия отражали происхождение веществ (муравьиная, яблочная, винная кислоты, молочный сахар, винный и древесный спирты и др.), иногда — способ получения (пировиноградная кислота), а порой — имя исследователя (например, кетон Михлера). Эти случайные названия, не отражающие строения молекул органических веществ, получили название *тривиальных* (от лат. trivialis — обыкновенный). Эти названия используются и сейчас, особенно когда речь идет о привычных и часто применяемых реактивах.

С увеличением числа органических соединений, полученных синтетическим путем, все больше стала ощущаться острая потребность в новой номенклатуре, которая учитывала бы структуру соединения. Так возникла *рациональная номенклатура* (от лат. ratio — разум). В ней все изомеры и гомологи рассматриваются как производные родоначальника конкретного класса углеводородов (например, в случае предельных углеводородов это метан, а непредельных — этилен и ацетилен). При этом учитываются названия функциональной группы и радикалов, связанных с ней. Например:

$CH_3—CO—C_2H_5$ $C_2H_5—C\equiv C—C_2H_5$

метилэтилкетон диэтилацетилен

Для несложных соединений эта номенклатура используется и в настоящее время. Однако при переходе к еще более сложным органическим соединениям рациональная номенклатура становится также мало пригодной. Более удобной и универсальной номенклатурой стала Женевская, разработанная и принятая на Международном конгрессе химиков в 1892 г. в Женеве (отсюда и ее название). В дальнейшем эта номенклатура дополнялась и уточнялась новыми правилами и положениями (1930, 1957, 1965). В 1957 г. в Париже была принята современная международная номенклатура (официальная, или *систематическая*), известная как *правила ИЮПАК**. Эта номенклатура в основном повторяет правила Женевской номенклатуры с учетом некоторых дополнений.

В учебнике используется главным образом систематическая номенклатура, кроме тех случаев, когда более удобно применять другие виды номенклатуры. Согласно этой номенклатуре в основу названия соединений положена самая длинная углеродная цепь, в состав которой входит одна или несколько функциональных групп (—OH, —COOH, —CH=CH— и т. д.). Нумерация цепи производится с того конца, к которому ближе находится радикал (заместитель) или наиболее «старшая» функциональная группа. В этом отношении наиболее распространенные группы можно расположить в такой ряд:

$$—COOH > —CHO > —CN > —C=O > —OH > —C=C— > —C\equiv C— > —NH_2.$$

Многие из этих групп обозначаются в названиях соединений специальными суффиксами: двойная связь **-ен**, тройная **-ин**, гидроксильная группа **-ол**, альдегидная группа **-ал(-аль)**, карбонильная группа **-он** и т. д.

Отдельные примеры названий будут подробно рассмотрены при изучении соответствующих классов органических веществ.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи — *скелета*, делятся на следующие большие разделы:

I. *Ациклические соединения* — соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов (прямой или разветвленной):

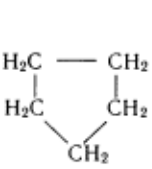


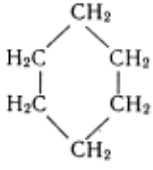
Такие соединения называются также *алифатическими соединениями* или *соединениями жирного ряда*.

* По первым буквам английского названия Международного союза теоретической и прикладной химии — International Union of Pure and Applied Chemistry.

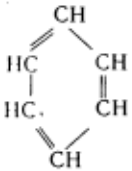
II. *Циклические соединения* — соединения, в которых углеродные атомы образуют циклы. Эти соединения делятся на карбоциклические и гетероциклические.

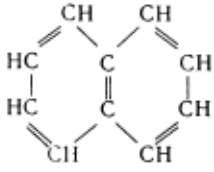
1. *Карбоциклические (изоциклические)* — циклические соединения, образованные только углеродными атомами. В свою очередь карбоциклические соединения могут быть *алициклическими*


циклопентан

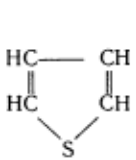

циклогексан

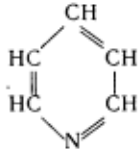
и *ароматическими*


бензол


нафталин

2. *Гетероциклические* соединения* — циклы, в состав которых кроме атомов углерода входят и другие атомы — *гетероатомы:*


тиофен


пиридин

Наиболее простыми представителями соединений ациклического, алициклического и ароматического рядов являются *углеводороды,* молекулы которых состоят только из двух элементов — С и Н. С этих соединений и начинают обычно изучение органической химии.

При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов — *функциональные группы,* образуются многочисленные классы органических соединений, например:

Углеводороды R**—H
Галогенопроизводные R—Hal
Спирты R—OH
Альдегиды R—CHO
Кетоны R—CO—R′
Кислоты R—COOH
Простые эфиры R—O—R′
Сложные эфиры R—COOR
Нитросоединения R—NO_2
Аминосоединения R—NH_2
Сульфокислоты R—SO_3H
Металлорганические соединения R—Me, R—Me—Hal

* От греч. heteros — другой.
** R, R^1 — углеводородные радикалы (остатки); Hal — галоген; Me — металл.

Из этого ряда видно, что функциональная группа, связанная с радикалом, определяет класс соединения. Органические вещества, содержащие две или более различные функциональные группы, называются *соединениями со смешанными функциями*.

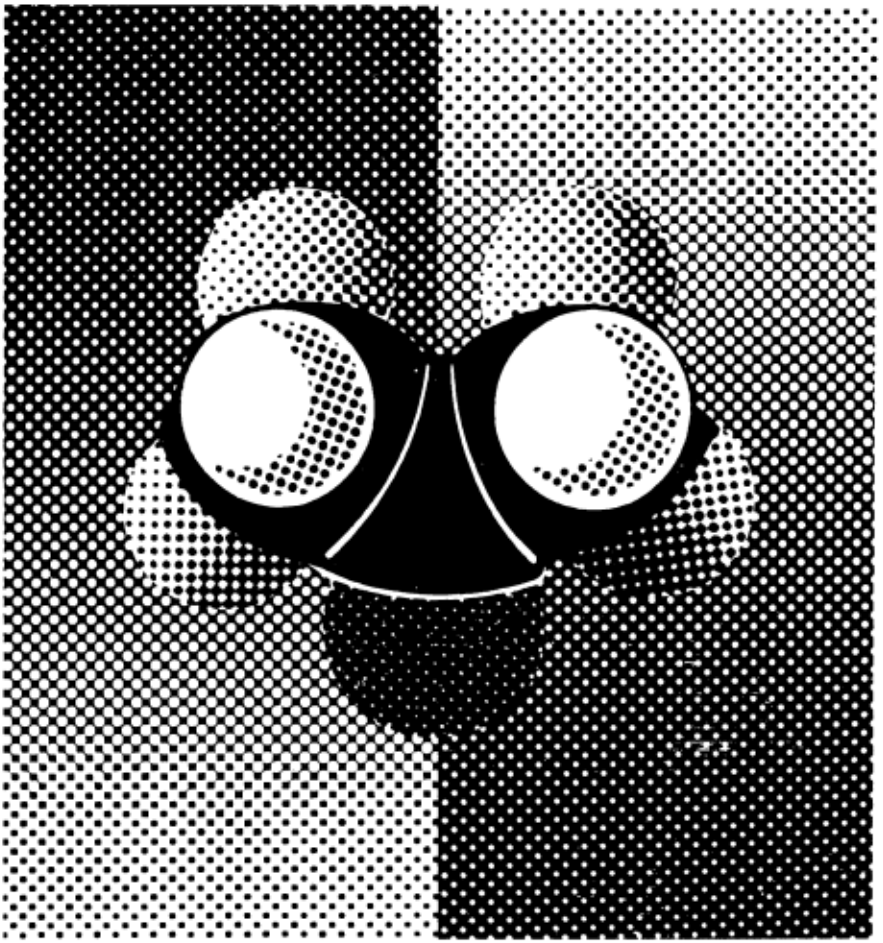
Каждый из этих классов делится, в зависимости от характера связи между углеродными атомами, на две группы: *предельные* и *непредельные*.

Для удобства изучения каждого класса фактический и теоретический материал рассматривается в таком порядке: 1) определение и общая формула веществ данного класса; 2) строение; 3) номенклатура и изомерия; 4) способы получения; 5) физические свойства; 6) химические свойства; 7) отдельные представители и их практическое использование.

1

Ациклические соединения

Углеводороды алифатического ряда
Галогенопроизводные алифатических углеводородов
Кислородсодержащие алифатические соединения
Элементорганические соединения
Серу- и азотсодержащие органические соединения
Соединения со смешанными функциями
Производные угольной кислоты



Ациклические (алифатические, или жирные*) соединения — это углеводороды и их производные, имеющие незамкнутую, открытую цепь углеродных атомов (прямую или разветвленную).

ГЛАВА I

Углеводороды алифатического ряда

Углеводороды — наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только углерод и водород. Заменяя в этих соединениях атомы водорода на другие атомы или функциональные группы, можно получить различные многочисленные производные углеводородов — практически все известные классы органических соединений.

Углеводороды — весьма обширный класс органических соединений. Они различаются между собой строением углеродной цепи, которая может быть прямой, разветвленной и замкнутой в цикл (карбоциклические углеводороды).

В этом разделе будут рассмотрены соединения с открытой цепью — углеводороды алифатического ряда.

Все алифатические углеводороды можно разделить по характеру связей между атомами углерода на две большие группы: предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные) углеводороды.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ, ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ, УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ, ИЛИ ПАРАФИНЫ)

§ 1. Строение алканов. Гомологический ряд. Радикалы

Алканы, или парафины, — алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) σ-связью.

Как известно, атом углерода в предельных углеводородах находится в первом валентном состоянии (sp^3-гибридизация). Это значит, что углеродные атомы в алканах полностью насыщены водородом, т. е. все их единицы валентности, не затраченные на связь с другими атомами углерода, соединены с атомами водорода.

Простейшим представителем и родоначальником предельных углеводородов является *метан* CH_4. По названию этого соединения все предельные углеводороды называют также *метановыми углеводородами.*

---

* Алифатические, или жирные, углеводороды (от лат. alifatic — жирный) — старые названия. Первыми изученными соединениями этого класса были жиры.

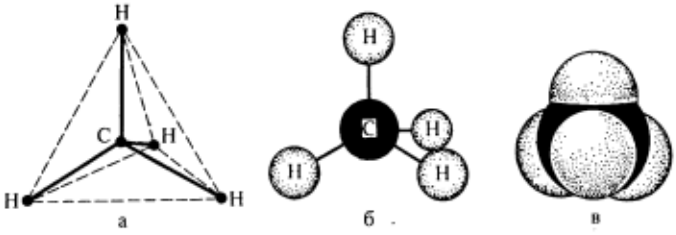


Рис. 9. Модели пространственного строения молекулы метана:
а — тетраэдрическая; б — шаростержневая; в — по Бриглебу

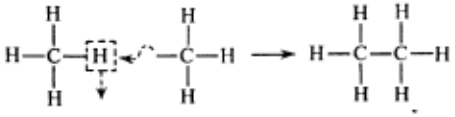
Строение молекулы метана можно представить структурной или электронной (октетной) формулой:



В октетной формуле обозначаются все внешние электроны атомов, составляющие молекулу. Эти электроны или образуют химическую связь, или остаются свободными.

При sp^3-гибридизации углерода четыре его электронные орбитали, как известно, составляют между собой угол 109°28′. Пространственное расположение атомов в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей (рис. 9). Особенно наглядны модели Бриглеба (рис. 9, *в*). Они изготавливаются в соответствии с действительным соотношением ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

Заменяя атом водорода в молекуле метана на метильную группу CH_3, можно вывести структурную формулу следующего за метаном углеводорода — этана C_2H_6:



Пространственное строение молекулы этана показано на рис. 10.

Таким же образом из этана можно получить и другой ближайший представитель предельных углеводородов — пропан (C_3H_8):



Все предельные углеводороды, или алканы, объединяют в ряд, руководствуясь при этом ростом числа углеродных атомов в этих углеводородах:

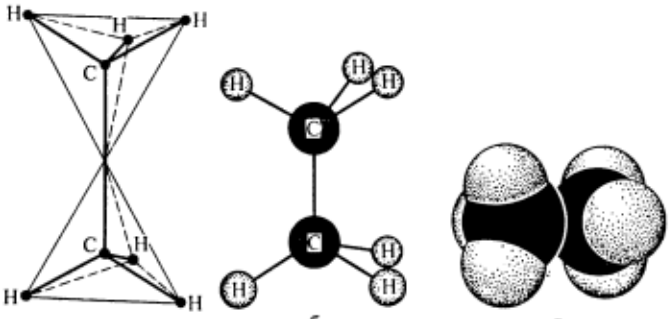


Рис. 10. Модели пространственного строения молекулы этана:
а — тетраэдрическая; б — стержневая; в — по Бриглебу

CH_4 — метан	C_6H_{14} — гексан
C_2H_6 — этан	C_7H_{16} — гептан
C_3H_8 — пропан	C_8H_{18} — октан
C_4H_{10} — бутан	C_9H_{20} — нонан
C_5H_{12} — пентан	$C_{10}H_{22}$ — декан и т. д.

Сопоставляя между собой два любых ближайших представителя этого ряда, можно отметить, что они отличаются друг от друга по составу на одну CH_2-группу. Подобный ряд соединений, представители которого обладают близкими химическими свойствами и характеризуются закономерным изменением физических свойств, а по строению отличаются друг от друга на одну или несколько CH_2-групп, называется *гомологическим рядом* (от греч. homos — одинаковый, равный). Отдельные члены этого ряда называются *гомологами*.

Название гомологического ряда определяется названием первого его представителя (например, гомологический ряд метана). Все классы органических соединений (спирты, альдегиды, кетоны и др.) образуют свои гомологические ряды. Для каждого такого ряда может быть выведена одна общая формула, отражающая соотношение количеств атомов углерода и водорода у любого из его членов. Другими словами, гомологический ряд — это систематический ряд веществ, отличающихся друг от друга своими индивидуальными свойствами, но совокупность которых может быть выражена одной общей формулой. Для гомологического ряда предельных углеводородов общая формула имеет вид C_nH_{2n+2}.

Понятие гомологического ряда значительно облегчает изучение огромного фактического материала в органической химии. Так, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

Гомологические ряды являются своеобразным и ярким примером, иллюстрирующим один из основных диалектических законов — **закон перехода количественных изменений в качественные.** Вклю-

Таблица 3. **Наиболее часто встречающиеся углеводородные радикалы**

Радикал*	Формула	Радикал*	Формула
Метил	$CH_3—$	Пропилиден	$CH_3—CH_2—CH<$
Метилен	$CH_2<$	Изопропил	$(CH_3)_2CH—$
Метин	$CH<$	*н*-Бутил	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$
Этил	$CH_3—CH_2—$	Изобутил (первичный изобутил)	$(CH_3)_2CH—CH_2—$
Этилиден	$CH_3—CH<$	*втор*-Бутил	$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H—$
Этилидин	$CH_3—C<$	*трет*-Бутил	$(CH_3)_3C—$
н-Пропил	$CH_3—CH_2—CH_2—$	*н*-Пентил (*н*-амил)	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$

* В приведенных названиях радикалов используют обозначения: *н* — нормальный, *втор-* — вторичный, *трет-* — третичный.

чение в молекулу каждой следующей CH_2-группы вызывает закономерное изменение свойств, т. е. наблюдается переход количества в качество. Ф. Энгельс писал: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава»*. Этот основной закон природы, по словам Энгельса, празднует в химии «свои величайшие триумфы».

Если углеводород лишается одного (или нескольких) атома водорода, то образуется частица, называемая *углеводородным радикалом* (от лат. radix — корень) (не следует смешивать со свободным радикалом!). В зависимости от числа потерянных водородных атомов радикалы могут быть одно-, двух- и трехвалентными. Если в радикале свободная валентность находится у первичного атома углерода (см. с. 45), то такой радикал называется *первичным*. Соответственно этому бывают *вторичные* (свободная валентность у вторичного атома углерода) и *третичные* (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы:

$—CH_3$ — первичный одновалентный радикал (метил)
$—CH(CH_3)_2$ — вторичный одновалентный радикал (изопропил)
$—C(CH_3)_3$ — третичный одновалентный радикал (*трет*-бутил)
$>CH_2$ — вторичный двухвалентный радикал (метилен)

Одновалентные углеводородные радикалы называются *алкилами*. Названия радикалов строятся из названий соответствующих

* **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд., т. 20, с. 387.

углеводородов с заменой суффикса **-ан** (характерного для названия предельных углеводородов) на **-ил**. Например, мет**ан** — мет**ил**, эт**ан** — эт**ил**, проп**ан** — проп**ил** и т. д. (см. табл. 3). Названия двухвалентных радикалов (с двумя свободными валентностями у одного и того же атома углерода) производятся заменой суффикса **-ан** на **-илиден** (исключение — радикал *метилен* $\rangle CH_2$). Трехвалентные радикалы имеют суффикс **-илидин** (исключение — радикал *метин* $\rangle CH$).

Сокращенно радикалы обозначают R или Alk. Общая формула одновалентных радикалов C_nH_{2n+1}.

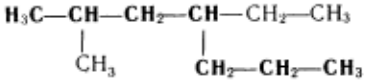
§ 2. Номенклатура и изомерия

Номенклатура. Для названия предельных углеводородов используют в основном систематическую и рациональную номенклатуры.

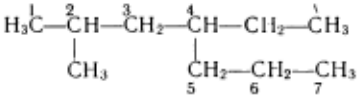
Названия первых четырех членов гомологического ряда метана тривиальные: метан, этан, пропан и бутан. Названия следующих гомологов, начиная с пятого, образуются сочетанием греческого числительного и суффикса **-ан**.

Общее (родовое) название предельных ациклических углеводородов — *алканы*. Чаще всего применяют систематическую номенклатуру органических соединений. Согласно ей названия углеводородов составляют следующим образом.

1. В молекуле углеводорода выбирают *главную цепь* — самую длинную, например:



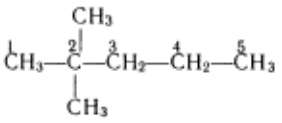
2. Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе заместитель (радикал, имеющий меньшее число углеродных атомов):



3. Углеводород называют в таком порядке: вначале указывают (цифрой) место расположения заместителя, затем этот заместитель (радикал), а в конце добавляют название главной (самой длинной) цепи. Вышеприведенный углеводород может быть назван: 2-метил-4-этилгептан.

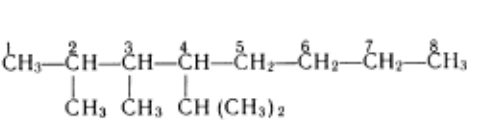
Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческим числительным (ди-,

три-, тетра- и т. д.), которое ставят перед названием этих радикалов, а их положение указывают цифрой. Например:

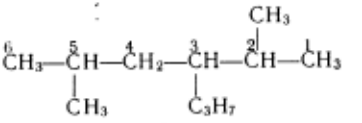


2,2-диметилпентан

Приведем еще примеры:

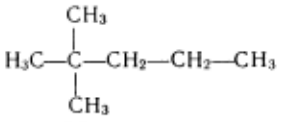


2,3-диметил-4-изопропилоктан

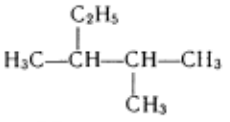


2,5-диметил-3-пропилгексан

По рациональной номенклатуре предельные углеводороды рассматриваются как производные метана, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Названия строят следующим образом. Называют по старшинству все заместители (указывая их количество, если они одинаковые) и основу названия — слово «метан». Приведем примеры углеводородов и назовем их по систематической и рациональной номенклатурам:



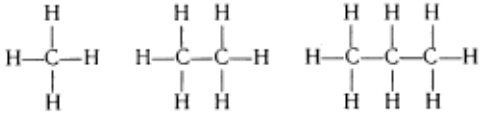
2,2-диметилпентан
(триметилпропилметан)



2,3-диметилпентан
(метилэтилизопропилметан)

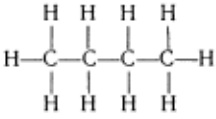
Как видно из этих примеров, систематическая номенклатура — более удобная и совершенная.

Изомерия. В молекулах метана, этана и пропана может быть только один единственный порядок соединения атомов:

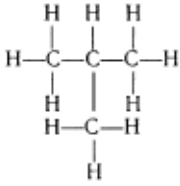


метан этан пропан

Если же в молекуле углеводорода содержится более трех атомов углерода, то порядок соединения их между собой может быть различен. Например, для углеводорода с суммарной (молекулярной) формулой C_4H_{10} (бутан) можно представить две различающиеся между собой структуры:



н-бутан (*н*-C_4H_{10})



изобутан (*изо*-C_4H_{10})

В первом случае все четыре связи между углеродными атомами образуют прямую, или *нормальную*, цепь, а во втором — *разветвленную* (изостроение). Необходимо помнить, что в углеводородах даже с «прямой» цепью атомы углерода в действительности располагаются не по прямой, а имеют «зигзагообразную» форму, которая связана с сохранением межвалентных углов (109°28′) (рис. 11). Соединения с прямой цепью называют *нормальными* (их сокращенно обозначают буквой *н*-), а с разветвленной — *изосоединениями* (приставка *изо*-). Таким образом, молекулы бутана и изобутана, имея одинаковый состав, различаются химическим строением. Такие соединения называются *изомерами*. Изомеры отличаются друг от друга химическими и физическими свойствами.

В органической химии существует несколько видов изомерии. В данном случае это самый простой вид изомерии, при котором изомеры отличаются друг от друга только порядком связей атомов в молекуле. Такой вид изомерии называется *структурной изомерией*.

При выводе структурных формул отдельных изомеров можно поступать следующим образом.

1. Согласно общему числу углеродных атомов в молекуле вначале записывают прямую углеродную цепь (углеродный скелет). Например, цепь молекулы пентана C_5H_{12} состоит из пяти атомов углерода:

2. «Отщепляя» затем крайние углеродные атомы [C^1 и (или) C^5], располагают их у оставшихся в цепи различных атомов углерода, добиваясь при этом максимально возможного числа совер-

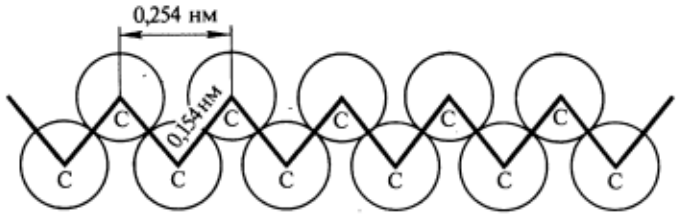
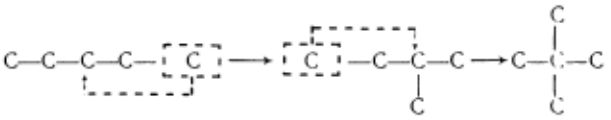


Рис. 11. Общий вид цепи в предельных углеводородах

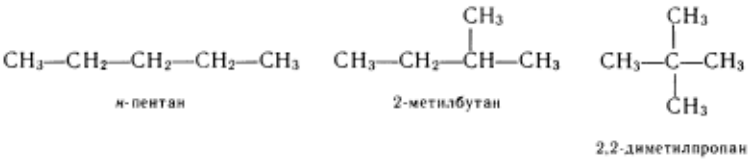
шенно различных перестановок. При этом первоначальная углеродная цепь укорачивается и становится более разветвленной.



Необходимо помнить, что, «изогнув» произвольно молекулу, нельзя получить новый изомер. Например: C—C—C—C—C и C—C—C — углеродный скелет одного и того же соединения — н-пентана.

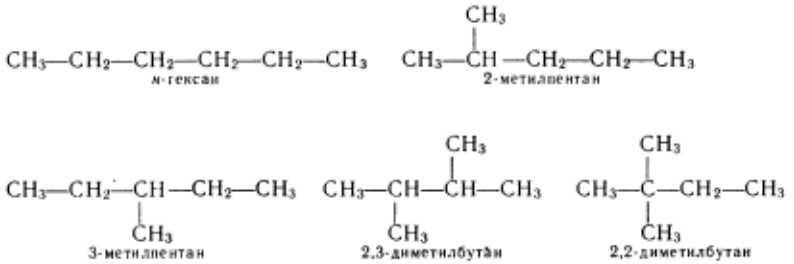
Образование изомеров наблюдается лишь в том случае, когда нарушается первоначальное строение соединения.

3. И наконец, соблюдая условия четырехвалентности углеродных атомов, заполняют оставшиеся валентности атомами водорода:



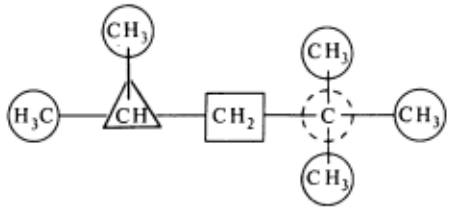
Итак, пентан имеет три изомера: один — нормального строения и два — изостроения.

Поступая аналогично, получим пять изомеров для гексана C_6H_{14}:



Чем больше в молекуле соединения атомов углерода, тем больше у него изомеров (см. табл. 4).

В зависимости от положения в углеродной цепи атом углерода может быть *первичным* (если углерод затрачивает одну валентность на непосредственную связь с другим углеродным атомом), *вторичным* (если он соединен с двумя другими углеродными атомами), *третичным* (в случае его связи с тремя другими атомами углерода) и *четвертичным* (если он связан с четырьмя углеродными атомами). Сказанное можно пояснить на примере:



2,2,4-триметилпентан

Здесь первичные углеродные атомы заключены в кружок, вторичный атом — в квадрат, третичный — в треугольник, четвертичный — в пунктирный кружок.

Как видно из табл. 3, в ряду радикалов также имеет место явление изомерии. Однако число изомеров у радикалов значительно больше, чем у соответствующих им углеводородов. Например, пропан изомеров не имеет, а радикал пропил имеет два изомера: *н*-пропил и *изо*-пропил.

§ 3. Способы получения алканов

При получении предельных углеводородов используют в основном природные источники (газ, нефть, уголь, горный воск, древесина, торф и т. д.) и синтетические методы получения.

Природные источники. Предельные углеводороды, или алканы, довольно широко распространены в природе. Они содержатся в природном газе, нефти, угле и т. д. Например, метан, этан, пропан и другие находятся в природном газе или растворены в нефти. Метан образуется при действии анаэробных (развивающихся без доступа воздуха) микробов на различные растительные органические остатки (например, целлюлозу):

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow 3nCO_2 + 3nCH_4$$

Многие углеводороды можно получать методом гидрирования углей. Для этого их смешивают и нагревают с тяжелыми смазочными маслами и катализатором (железом):

$$nC + 2nH_2 \xrightarrow{\sim 450^\circ C,\ Fe} C_nH_{2n+2}$$

Природной смесью углеводородов является *горный воск*, или *озокерит*. Это разновидность твердого природного битума, представляющего собой смесь твердых высокомолекулярных алканов.

Алканы можно получать и сухой перегонкой (нагреванием без доступа воздуха) древесины, угля, торфа и горючих сланцев. О способах получения предельных углеводородов из нефти, которыми она богата, будет рассказано в § 6.

Из **промышленных способов** получения алканов следует упомянуть синтез из оксида углерода и водорода (синтез-газ). При этом в качестве катализатора используют кобальт-торий-магниевую или железо-кобальтовую смесь:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{\sim 300^\circ C} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Образовавшуюся смесь алканов называют «синтином» (синтетическим бензином).

Выделение индивидуальных предельных углеводородов при этих методах получения — задача довольно трудная. Поэтому для получения алканов часто используют синтетические методы.

Синтетические методы. 1. Гидрирование непредельных углеводородов (этиленовых или ацетиленовых) в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):

$$\underset{\text{этилен}}{C_2H_4} + H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}; \quad \underset{\text{ацетилен}}{C_2H_2} + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}$$

2. Синтез Вюрца (1870). Этот метод позволяет получать предельные углеводороды с бóльшим содержанием атомов углерода в цепи, чем в исходных соединениях. Реакция заключается в действии металлического натрия на галогеналкилы:

$$H_3C\text{—}\boxed{I + 2Na + I}\text{—}CH_3 \rightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3\text{—}CH_3} + 2NaI$$

П. П. Шорыгин показал, что в результате такой реакции в качестве промежуточных продуктов образуются натрийорганические соединения, которые взаимодействуют затем с галогеналкилами:

$$H_3C\text{—}I + 2Na \rightarrow \underset{\text{метилнатрий}}{CH_3\text{—}Na} + NaI$$

$$CH_3\text{—}\boxed{Na + I}\text{—}CH_3 \rightarrow CH_3\text{—}CH_3 + NaI$$

Синтез Вюрца применяют в основном для получения углеводородов из однородных галогеналкилов. Если в реакцию вводят, например, два различных галогеналкила (CH_3I и C_2H_5I), то образуется не один продукт, а их смесь:

$$CH_3\text{—}I + 2Na + I\text{—}CH_3 \rightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3\text{—}CH_3} + 2NaI$$

$$C_2H_5\text{—}I + 2Na + I\text{—}C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{бутан}}{C_2H_5\text{—}C_2H_5} + 2NaI$$

$$CH_3\text{—}I + 2Na + I\text{—}C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{пропан}}{CH_3\text{—}C_2H_5} + 2NaI$$

3. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами, например:

$$CH_3\text{—}\boxed{COONa + NaOH} \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

4. Восстановление производных алканов (галогеналкилов, спиртов, кетонов и др.) иодоводородной кислотой при нагревании:

$$CH_3\text{—}I + HI \rightarrow CH_4 + I_2; \quad C_2H_5\text{—}OH + 2HI \rightarrow C_2H_6 + H_2O + I_2$$

§ 4. Физические свойства

Как видно из табл. 4, основные физические свойства некоторых представителей ряда метановых углеводородов нормального строения зависят от состава и строения их молекул. Увеличение молекулярной массы приводит к повышению температур кипения и плавления, а также к росту плотности.

Первые четыре члена гомологического ряда метана — газооб-

Таблица 4. **Физические свойства предельных углеводородов**

Углеводород	Формула	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	d_4^{20}	Число возможных изомеров
Метан	CH_4	−182,5	−161,5	0,4150 (при −164°C)	1
Этан	C_2H_6	−182,8	−88,6	0,5610 (при −100°C)	1
Пропан	C_3H_8	−187,7	−42	0,5853 (при −44,5°C)	1
Бутан	C_4H_{10}	−138,3	−0,5	0,6000 (при 0°C)	2
Пентан	C_5H_{12}	−129,7	+36,1	0,6262	3
Гексан	C_6H_{14}	−95,3	68,7	0,6594	5
Гептан	C_7H_{16}	−90,6	98,4	0,6838	9
Октан	C_8H_{18}	−56,8	124,7	0,7025	18
Нонан	C_9H_{20}	−53,7	150,8	0,7176	35
Декан	$C_{10}H_{22}$	−29,6	174	0,7300	75
. . . . .	. . . . .	. . . .	. . . .	. . . . .	. . .
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	+10	270,6	0,7683	
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36,8	342,7	0,7780 (при 37°C)	4347
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	53,7	400	0,8012	366319
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$	66,1	457	0,8097	$4 \cdot 10^9$

разные вещества, начиная с пентана — жидкости, а углеводороды с числом углеродных атомов 16 и выше — при обычной температуре твердые вещества. В этом случае отчетливо видно проявление закона диалектики о переходе количества в качество: увеличение числа углеродных (и водородных) атомов тесно связано с появлением новых свойств у органических веществ.

Углеводороды с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им соединения нормального строения, а температура плавления, наоборот, выше у изомеров с разветвленной цепью.

Предельные углеводороды — соединения неполярные и трудно поляризуемые. Они легче воды и в ней практически не растворяются, но способны растворяться в большинстве органических растворителей. Жидкие алканы — хорошие растворители для многих органических веществ.

Предельные углеводороды — горючие вещества. Следует отметить, что метан и этан, а также высшие предельные углеводороды не имеют запаха, но среди других легколетучих низших углеводородов встречаются соединения, обладающие слабым запахом.

В ИК-спектрах алканов валентные колебания связи С—Н лежат в области 3000—2850 $см^{-1}$, а их деформационные колебания — в области 1470—1380 $см^{-1}$ (связь С—Н в метильной и метиленовых группах).

Алканы поглощают УФ-излучение в области длин волн $\lambda < 200$ нм (например, метан имеет полосу поглощения при 125 нм, этан — при 135 нм).

§ 5. Химические свойства

В молекулах предельных углеводородов все атомы связаны между собой прочными σ-связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому предельные углеводороды *не вступают* в реакции присоединения. Они проявляют при обычных условиях чрезвычайно высокую химическую инертность: не взаимодействуют с ионными реагентами (кислотами, щелочами), окислителями, активными металлами (поэтому, например, металлический натрий можно хранить в керосине). По этой причине предельные углеводороды в свое время получили название *парафинов* (от лат. parum affinis — малое сродство).

Основные химические превращения предельных углеводородов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (за счет нагревания или УФ-облучения). При этом может произойти или разрыв связи С—Н с последующей заменой атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв молекулы по связи С—С. Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415—420 (для первичных углеводородов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи С—Н. Это связано с бóльшей доступностью связи С—Н для атаки со стороны химических реагентов.

Связи С—С и С—Н, обладая незначительной полярностью, при разрыве образуют главным образом не ионы, а радикалы, т. е. этот разрыв идет по гомолитическому, а не гетеролитическому механизму.

Таким образом, для предельных углеводородов различают два основных типа химических реакций:

1) реакции замещения водорода с разрывом связи С—Н;

2) реакции расщепления молекулы с разрывом как С—Н- так и С—С-связей.

Реакции замещения. В этих реакциях легче всего происходит замещение атома водорода, связанного с третичным углеродным атомом, труднее — со вторичным и совсем трудно — с первичным. Это можно объяснить, если сопоставить энергии связей С—Н у первичного (около 420 кДж/моль), вторичного (390 кДж/моль) и третичного (370 кДж/моль) атома углерода.

Рассмотрим основные реакции замещения предельных углеводородов.

Галогенирование (действие галогенов). Это одна из важнейших реакций предельных углеводородов. Она протекает с замещением атомов водорода в алканах на галогены — *реакция металепсии*:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl; \quad CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl; \quad CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Реакция галогенирования идет на свету (фотохимическое галогенирование) или при нагревании (например, термическое хлорирование при 300°С, используемое в промышленности). Как было установлено акад. Н. Н. Семеновым, эта реакция носит *радикально-*

цепной характер. На первой стадии этого процесса происходит распад молекулы хлора на два свободных радикала — *зарождение*, или *инициирование, цепи:*

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

Затем начинается *рост цепи*, связанный с взаимодействием свободного радикала с молекулой алкана:

$$CH_4 + Cl\bullet \rightarrow CH_3\bullet + HCl;\ CH_3\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet \text{ и т. д.}$$

Реакция заканчивается *обрывом цепи*, который наступает в результате взаимодействия между собой свободных радикалов:

$$2CH_3\bullet \rightarrow CH_3{-}CH_3;\quad 2Cl\bullet \rightarrow Cl_2;\quad CH_3\bullet + Cl\bullet \rightarrow CH_3Cl$$

Если хлорирование ведут в присутствии катализаторов (например, $AlCl_3$), то реакция имеет цепной ионный механизм:

$$Cl{:}Cl + AlCl_3 \rightarrow [AlCl_4]^- + Cl^+$$
$$CH_4 + Cl^+ \rightarrow CH_3^+ + HCl$$
$$CH_3^+ + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^+ \text{ и т. д.}$$

Галогенопроизводные подробно рассмотрены в гл. II.

Нитрование (действие азотной кислотой). При обычной температуре предельные углеводороды с концентрированной азотной кислотой практически не взаимодействуют. При нагревании эта кислота действует как окислитель. Впервые реакцию нитрования предельных углеводородов провел в 1888 г. М. И. Коновалов (эта реакция и получила его имя), действуя на алканы разбавленной (12—14%-ной) азотной кислотой при нагревании (~140°С):

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + HNO_3 \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{2-нитробутан}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$

Скорость такого *жидкофазного* нитрования невелика и выход образующихся нитросоединений довольно низкий. Кроме того, эта реакция сопровождается окислительными процессами. Поэтому в промышленности нитросоединения получают *парофазным* нитрованием (действуя парами азотной кислоты при 250—500°С). Эта реакция сопровождается разрывом молекул углеводородов по связи С—С (крекингом) с образованием мононитропроизводных, имеющих различную длину цепи.

Реакция нитрования алканов также протекает по радикальному механизму. Нитрующим агентом (инициатором) является радикалоподобный диоксид азота ($NO_2\bullet$), который образуется при участии азотистой кислоты, всегда присутствующей в разбавленной HNO_3:

$$HNO_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O;\ N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2\bullet$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + NO_2\bullet \rightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + HNO_2$$
$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + NO_2\bullet \rightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_3{-}CH{-}CH_3}}$$

При нитровании могут образовываться и побочные продукты — эфиры азотистой кислоты:

$$CH_3-\dot{C}H-CH_3 + NO_2\bullet \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O-NO}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

В отсутствие HNO_2 разбавленная азотная кислота нитрующим действием не обладает.

Так как бóльшая часть (до 60%) азотной кислоты действует на алканы как окислитель, наряду с нитросоединениями могут получаться различные кислородсодержащие (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д.) и даже непредельные соединения. Подробнее о нитросоединениях см. на с. 188.

Сульфирование. Предельные углеводороды при обычных условиях устойчивы к действию концентрированной серной кислоты. При высокой температуре она действует как окислитель. При слабом нагревании дымящая серная кислота сульфирует алканы, т. е. атом водорода в них замещается на сульфогруппу (см. гл. V, §.2):

$$R-H + H_2SO_4 \rightarrow R-SO_3H + H_2O$$

Сульфохлорирование и сульфоокисление. Эти реакции имеют большое практическое значение, так как они позволяют получать сульфокислоты с 12—18 и выше атомами углерода, применяемые в основном в производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ). Реакция сульфохлорирования была открыта Ридом и Хорном в 1936 г. Она заключается в действии на алканы смесью диоксида серы и хлора:

$$R-H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{алкилсульфохлорид}}{R-SO_2Cl} + HCl$$

В качестве катализатора используют органические пероксиды или действуют УФ-излучением. Следовательно, сульфохлорирование является цепным свободнорадикальным процессом:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet \quad \text{(зарождение цепи)}$$

$$\left.\begin{array}{l} R-H + Cl\bullet \rightarrow R\bullet + HCl \\ R\bullet + SO_2 \rightarrow R-SO_2\bullet \xrightarrow{Cl_2} R-SO_2Cl + Cl\bullet \end{array}\right\} \text{(рост цепи)}$$

$$2R\bullet \rightarrow R-R;\ 2Cl\bullet \rightarrow Cl_2;\ R\bullet + Cl\bullet \rightarrow R-Cl \quad \text{(обрыв цепи)}$$

Образующиеся сульфохлориды при омылении щелочами дают соли сульфокислот:

$$R-SO_2Cl + 2NaOH \rightarrow R-SO_3Na + NaCl$$

В качестве исходного алкана можно использовать газовую фракцию нефти, содержащую большое количество углеводородов н о р м а л ь н о г о строения, или тяжелые фракции синтина (смеси синтетических углеводородов).

Сульфокислоты могут быть также получены и реакцией сульфоокисления алканов:

$$2R-H + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2R-SO_2OH$$

Эту реакцию проводят, действуя УФ-излучением на смесь продуктов, вводимых в реакцию, или в присутствии катализатора.

Реакции расщепления. Из этих реакций следует отметить следующие.

Отщепление водорода (дегидрирование углеводородов). В присутствии катализатора (например, Cr_2O_3) и при нагревании из предельных углеводородов за счет разрыва связи С—Н (отщепления атомов водорода) можно получить непредельные углеводороды:

$$\underset{\text{пропан}}{C_3H_8} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ 460^\circ C} \underset{\text{пропилен}}{C_3H_6} + H_2$$

Реакции расщепления за счет разрыва С—С-*связи*. Эти процессы идут при окислении алканов и крекинге нефти.

Окисление алканов. Реакция окисления алканов широко используется в промышленности. Окисляя предельные углеводороды в газовой или жидкой фазе, можно получить различные кислородсодержащие соединения: спирты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и т. д.

Окисление алканов — сложный многостадийный автокаталитический процесс, который можно изобразить следующей схемой:



В результате реакции окисления могут образовываться малоустойчивые соединения, являющиеся источниками свободных радикалов, которые в дальнейшем ускоряют эту реакцию. Поэтому при бесконтрольном течении процесса может получиться сложная смесь органических соединений (сложные эфиры, гидроксикислоты, различные моно- и дикарбоновые кислоты и т. д.) и даже продукты горения с образованием диоксида углерода и воды. Учитывая это, процесс окисления высших алканов проводят при температуре 110—130°С в присутствии солей марганца (катализатор). При этом можно добиться получения только одного определенного продукта (с небольшими примесями). Например, при каталитическом окислении высших алканов нормального строения получают синтетические жирные кислоты, содержащие от C_1 до C_{20} и выше, а также синтетические жирные спирты (C_8—C_{25}). Последние используют для синтеза ПАВ типа *алкилсульфатов* (см. гл. X, § 2).

Окисление алканов протекает по радикально-цепному механизму.

§ 6. Нефть и ее переработка

Одним из важнейших источников углеводородов является нефть, широко распространенная в природе.

По запасам нефти, как и природного газа, Советский Союз занимает первое место в мире.

Значение нефти — «черного золота» — в современной промышленности огромно. Нефть — не только топливо, но и ценное химическое сырье для получения различных органических продуктов (ПАВ, пластмасс, синтетического каучука, спиртов, кислот и многих других).

Нефть представляет собой сложную смесь жидких и небольшого количества твердых углеводородов различной молекулярной массы. Углеводороды, входящие в состав нефти, можно разделить на три группы: 1) предельные углеводороды с прямой или разветвленной цепью (в нефти встречаются почти все члены ряда метана); 2) пяти- и шестичленные циклоалканы (нафтены) и их гомологи; 3) ароматические углеводороды (бензол и его гомологи).

Непредельные углеводороды (алкены) в природной нефти встречаются довольно редко (например, они содержатся в канадской нефти). Алкены в основном образуются только при вторичной переработке нефти. Таким образом, в зависимости от состава все нефти делятся главным образом на метановые, нафтеновые и ароматические.

Нежелательной примесью, содержащейся в нефти, является сера и ее соединения (тиолы, тиофен, сульфиды и дисульфиды). Они вызывают коррозию металлических труб и аппаратуры для переработки нефти. В зависимости от количества серы нефти подразделяются на несернистые (с содержанием серы до 0,2%), малосернистые (более 0,2—1%), сернистые (1—3%) и высокосернистые (более 3%).

Нефти содержат большое количество высокомолекулярных соединений: нефтяных смол и асфальтенов (продуктов конденсации смол). Содержание смолисто-асфальтеновых веществ может достигать 10—20%.

В сырой нефти содержится вода и растворенные в ней неорганические соли (Ca, Mg), а также газы (углеводороды с C_1—C_5).

После очистки нефти от этих веществ ее подвергают переработке. Методы переработки могут быть *физическими* и *химическими*. Первичным (основным) процессом переработки является *прямая перегонка*, т. е. термическое разделение нефти на ее составные части — фракции (физический метод переработки). При этом почти не происходит разложения (деструкции) углеводородов. Разделение основано на различии температур кипения отдельных нефтяных фракций, имеющих разную молекулярную массу. Обычно получают следующие фракции:

а) *бензиновая* (смесь углеводородов с C_5—C_{10}) — образуется при нагревании до 180°С. При более тщательной разгонке эта фрак-

ция может быть разделена на *газолин,* или *петролейный эфир* (т. кип. 40—70°С), собственно *бензин* (т. кип. 70—120°С) и *лигроин* (т. кип. 120—180°С). Следует отметить, что первая фракция составляет до 20% от общего количества нефти;

б) *керосиновая* (смесь углеводородов с C_{10}—C_{16}). Кипит в интервале 180—270°С. В пределах 165—200°С перегоняется легкая фракция керосина — *уайт-спирит,* который применяется как растворитель для масляных красок и других целей. При 230—300°С может быть получено *дизельное топливо* (легкий *газойль*). Керосиновую фракцию используют как топливо для тракторов и реактивных двигателей;

в) третья фракция — остаток, называемый *мазутом,* который представляет собой смесь углеводородов с большим числом углеродных атомов. Дальнейшей разгонкой под вакуумом (во избежание осмоления при высокой температуре) или перегонкой с водяным паром из мазута можно выделить некоторые фракции, известные под общим названием *соляровых масел* (C_{12}—C_{20}). Эти масла применяются в качестве моторного топлива. Используя перегонку с водяным паром или вакуумную перегонку, из некоторых фракций предварительной разгонки мазута можно выделить *смазочные масла* (C_{20}—C_{50}), *вазелин* и смесь твердых углеводородов — *парафин* (C_{19}—C_{35}).

Остаток после отгонки из мазута вышеупомянутых фракций называется *гудроном* (*нефтяным пеком*), из которого вырабатывается *битум,* используемый в строительстве. Растворы различных гудронов, образующие атмосферо- и коррозионно-стойкие покрытия, применяются в качестве заменителей олифы.

Развивающиеся с каждым годом авиация, автомобильная и тракторная промышленность требуют все большего количества бензина. Поэтому для увеличения его выхода некоторые фракции прямой перегонки и мазут подвергают вторичной переработке, связанной с частичным разложением (деструкцией) углеводородов. В этом случае речь идет о химических методах переработки нефти, которые основаны на глубоких химических превращениях углеводородов под влиянием температуры, давления и катализаторов. Среди этих методов особое значение получили различные виды *крекинга* (от англ. to crack — расщеплять). С помощью крекинга получают из высококипящих нефтяных фракций (керосин, соляровые масла, мазут) низкокипящие. Например, выход бензина из сырой нефти при крекинге нефтепродуктов повышается почти в три раза. Крекинг был изобретен В. Г. Шуховым в 1891 г.

Различают два основных типа крекинга.— *термический* и *каталитический.*

Термический крекинг делят на *жидкофазный* (переработка тяжелых фракций и остатков от переработки нефти, а также легких фракций — лигроина, керосина, газойля при 460—560°С и давлении $20{,}26$—$70{,}91 \cdot 10^5$ Па) и *парофазный* (переработка гудрона, битумов и крекинг-остатков при 550—600°С при нормальном давлении). Если термическое разложение проводят при более

высоких температурах (700—800°С) и в отсутствие катализаторов, то такой процесс называется *пиролизом*. Он связан с более глубокими изменениями в молекуле углеводорода вплоть до образования элементарного углерода (углистого остатка, или *кокса*).

Основными процессами при крекинге являются гомолитический разрыв углеродной цепи с одновременной изомеризацией и циклизацией, а также дегидрогенизация углеводорода с образованием непредельных соединений. Строение этих продуктов определяется строением исходного предельного углеводорода и технологическим режимом крекинга (температурой, давлением, временем пребывания в зоне нагревания, катализатором). Например, крекинг *н*-бутана в зависимости от условий может идти с образованием следующих веществ:

$$C_4H_{10} \begin{cases} \rightarrow CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_4 \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \\ \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \\ \rightarrow CH_3{-}CH_3 + CH_4 + C \\ \rightarrow 2CH{\equiv}CH + 3H_2 \end{cases}$$

Место разрыва углеродной цепи зависит от температуры и давления: с повышением температуры разрыв происходит ближе к краю цепи с образованием устойчивых углеводородов с короткими цепями. С повышением давления цепь разрывается ближе к середине. Повышение температуры ведет к увеличению скорости процесса.

Термический крекинг — свободнорадикальный процесс. При высокой температуре углеводороды распадаются на свободные радикалы

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}R \rightarrow 2R{-}CH_2\bullet$$

которые способны распадаться и дальше с образованием более простых (метильных или этильных) радикалов. При столкновении последних с молекулами алкана образуются ненасыщенный углеводород и новый радикал путем отрыва атома водорода от вторичного углеродного атома алкана и последующего разрыва радикала по β-связи (см. с. 27):

$$CH_3\bullet + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2\bullet$$

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов (алюмосиликатов или хлорида алюминия). Процесс начинается с отщепления от алкана гидрид-иона (H^-) с образованием карбкатиона, который распадается затем на непредельное соединение и другой карбониевый ион, но с меньшим числом углеродных атомов:

$$R{-}(CH_2)_n{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{[H]}{CH}{-}R' \xrightarrow[-H^-]{}$$
$$\rightarrow R{-}(CH_2)_n{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}R' \rightarrow R{-}(CH_2)_n{-}\overset{+}{C}H_2 + CH_2{=}CH{-}R'$$

Образовавшийся карбкатион может превратиться в два продукта — ненасыщенное (при отщеплении протона) и насыщенное (при присоединении гидрид-иона) соединения:

$$R-(CH_2)_n-CH_3 \xleftarrow{+H^-} R-(CH_2)_n-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{-H^+} R-(CH_2)_{n-1}-CH=CH_2$$

Каталитический крекинг — процесс более совершенный и перспективный. Он позволяет получать не только предельные и непредельные углеводороды с более короткими цепями, но и углеводороды изостроения. Это дает возможность получать бензины с более высоким октановым числом.

§ 7. Отдельные представители

Метан CH_4 входит в состав болотного и рудничного газов (до 90%). В небольших количествах он содержится в растворенном состоянии в нефти. Метан не обладает ни цветом, ни запахом, плохо растворяется в воде. При горении дает почти бесцветное пламя.

Метан используется в основном как дешевое топливо. Из него также получают многие ценные химические продукты: ацетилен, галогенопроизводные, метиловый спирт (через синтез-газ, получаемый окислением метана), формальдегид и др. Метан служит для производства газовой сажи: $CH_4+O_2 \rightarrow C+2H_2O$.

В лабораторных условиях метан получают при прокаливании смеси ацетата натрия с натронной известью*:

$$CH_3-COONa+NaOH \rightarrow CH_4+Na_2CO_3$$

При 850—1000°С в присутствии катализатора (Ni) метан вступает во взаимодействие с водяным паром, образуя синтез-газ (смесь $CO+H_2$):

$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2$$

Синтез-газ — ценное сырье, которое используют для получения спиртов, альдегидов, кетонов и кислот.

Этан C_2H_6 получают из нефтяных и природных газов, в которых он содержится в количестве 5—10%. Этан не растворяется в воде, горит слабо светящимся пламенем. Дегидрированием он превращается в этилен. Является дешевым источником спиртов, эфиров, синтетического каучука и т. д.

Пропан C_3H_8 содержится в природных газах и газах нефтепереработки. Дегидрированием из него получают пропилен. Смесь пропана и бутана используется в качестве топлива (бытовой газ, часто транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) — ценная составная часть высококачественного горючего (бензина):

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

---

* Натронная известь — смесь твердого гидроксида натрия и оксида кальция.

Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. Детонация в двигателях внутреннего сгорания связана с преждевременным воспламенением горючей смеси. Это вызывает снижение мощности мотора и его преждевременного износа.

Наиболее легко детонируют углеводороды нормального строения, например *н*-гептан, стойкость к детонации которого принята за нуль. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100. Поэтому качество всех бензинов обычно оценивают с помощью «октанового числа». Так, если октановое число бензина равно 72, то это означает, что он ведет себя так же, как смесь 72% изооктана и 28% *н*-гептана.

Повышения детонационной стойкости топлива для двигателей внутреннего сгорания можно добиться, добавляя к нему *антидетонаторы*. К ним относятся тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$ и еще более эффективный — марганецорганическое соединение типа $C_5H_5Mn(CO)_3$, которое, в противоположность ТЭС, не является ядовитым и не загрязняет воздух. Применение этих антидетонаторов позволяет получать топливо с октановым числом до 135.

Средние члены гомологического ряда метана (C_7—C_{17}) используются как растворители и моторное топливо.

Высшие алканы (C_{18}—C_{44}) применяются для производства высших жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел, пластификаторов, непредельных соединений, используемых в синтезе высокомолекулярных веществ, ПАВ и др.

§ 8. Органические вяжущие — битумы и дегти

Битумы — смесь высокомолекулярных углеводородов, нафтеновых и ароматических соединений и их производных (кислородных, азотистых и сернистых). Битумы получают в основном из гудрона прямой перегонкой нефти, мазута, крекинг-остатков. Они делятся на *нефтяные* битумы (получаемые при переработке нефти), *природные* и *сланцевые* (при переработке сланцев без доступа воздуха).

Дегти состоят из смеси высокомолекулярных ароматических углеводородов и их кислородных, азотистых и сернистых производных. В каменноугольном дегте могут содержаться также бензол и толуол. Дегти получают при разложении угля, торфа, древесины и других органических веществ при высоких температурах без доступа воздуха.

Органические вяжущие этого типа могут иметь смешанный характер. Например, *дегтебитумные* вяжущие, состоящие из смеси каменноугольных (или сланцевых) дегтей с нефтяными битумами, и *дегтебитумнополимерные* — смесь нефтяных битумов или каменноугольных дегтей и полимеров. По назначению эти органические вяжущие делятся на нефтяные битумы строительные, кровельные, дорожные и каменноугольные дегти дорожные и др.

Битумные и дегтевые вяжущие обладают целым комплексом полезных свойств: они термопластичны, водонепроницаемы, погодоустойчивы и являются хорошими изоляторами, к тому же деготь, например, хороший антисептик. Поэтому они широко применяются в строительстве. Например, при строительстве дорог используется до 75% всего производства органических вяжущих. Это объясняется тем, что дорожное покрытие из бетона на этих вяжущих отличается высокой износоустойчивостью, прочностью в различных климатических и погодных условиях и легкостью очистки дорожного полотна. Органические вяжущие на основе битума и дегтя широко применяются также при сооружении полов промышленных зданий, в качестве кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий и материалов, приклеивающих мастик, покрасочных составов. Например, органические вяжущие, обладающие высокой адгезией к различным материалам и гидрофобными свойствами, применяют в качестве гидроизоляционных обмазок для защиты фундаментов зданий, трубопроводов, траншей, водохранилищ, бассейнов и т. д. Битум используется в качестве связующего материала в производстве плит из минеральной ваты, которые применяются для теплоизоляции зданий, холодильных установок и трубопроводов. Органические вяжущие могут использоваться для защиты от коррозии металлов, бетона в виде, например, черных лаков, при сооружении защиты от радиоактивного излучения; применяются они и для стабилизации грунтов. Не обходятся без органических вяжущих и другие области народного хозяйства, например лакокрасочная, нефтехимическая (производство пластмасс), электротехническая, металлургическая и др.

На основе битума и дегтя производят рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы, обладающие прекрасными эксплуатационными свойствами (рубероид, толь, стеклорубероид и др.). В качестве основы при их изготовлении можно использовать картон, бумагу, ткани, стеклоткань. Стеклорубероидная кровля, например, устойчива к воздействию микроорганизмов, бактерий и др.

При смешении битума (13—60% от общей массы) с тонкоизмельченными материалами, например известняком (для повышения устойчивости при изменении температуры), получают *асфальтобетон* — искусственный асфальт. Но бывают и *природные асфальты*. Природный асфальт — это остаток нефти после испарения легких фракций с одновременным обогащением его нефтяными смолами и другими природными высокомолекулярными веществами. Асфальты используются в основном при строительстве дорог, изготовлении кровельного и изоляционного материала.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ (НЕНАСЫЩЕННЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА ЭТИЛЕНА (АЛКЕНЫ, ИЛИ ОЛЕФИНЫ)

§ 9. Строение алкенов

Алкенами или олефинами называют углеводороды, в молекулах которых между углеродными атомами имеется одна двойная связь.*

Непредельные углеводороды содержат в своей молекуле меньшее число водородных атомов, чем соответствующие им предельные углеводороды (с тем же числом углеродных атомов), поэтому их называют *ненасыщенными.*

Алкены, как и предельные углеводороды, образуют свой гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n}. Простейшим представителем этого ряда, его родоначальником, является *этилен* C_2H_4. По названию этого соединения непредельные углеводороды такого ряда называются также *этиленовыми.*

В молекуле этилена атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2-гибридизация). Напомним, что в этом случае из четырех орбиталей атома углерода (одна 2*s*- и три 2*p*-) гибридизованы только три (одна 2*s*- и две 2*p*-), а одна оставшаяся 2*p*-орбиталь остается негибридизованной, и ее ось располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой расположена С—С-связь. Эта орбиталь образует со второй 2*p*-орбиталью другого атома углерода качественно новую связь — π-связь (см. рис. 4). Итак, в молекуле этилена имеется пять σ-связей (одна С—С- и четыре С—Н-связи, образованные sp^3-гибридными орбиталями атома углерода) и одна π-связь (вторая С—С-связь, образованная негибридизованными 2*p*-орбиталями):



структурная формула октетная формула

Таким образом, двойная связь между углеродными атомами в молекуле этилена не является простым удвоением одинарной связи. Это наглядно видно из сравнения некоторых их физических характеристик, например длин и энергий связей. Действительно, длина простой связи и ее энергия образования равны соответственно 0,154 нм и 350 кДж/моль. Длина же этиленовой связи равна 0,134 нм, а энергия составляет 612,4 кДж/моль. Разница в энергиях (262,4 кДж/моль) и является приблизительной величиной, характеризующей прочность π-связи. На рис. 12 приведены модели молекулы этилена.

---

* Олефины — название старое, но широко используемое в химической литературе. Поводом к такому названию послужило получение в XVIII в. продукта взаимодействия этилена с хлором — *хлористого этилена*, представляющего собой жидкое маслянистое вещество. Тогда и назвали этилен «маслородным газом» (от лат. gaz olefiant) или «маслом голландских химиков».

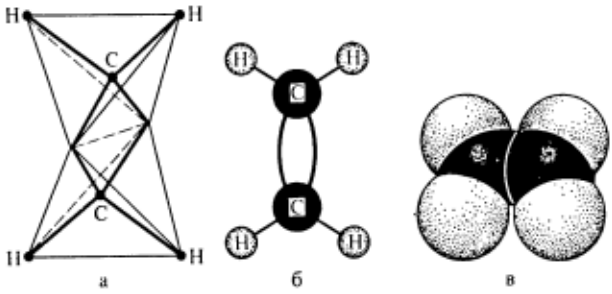
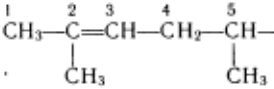


Рис. 12. Модели пространственного строения молекулы этилена:
а — тетраэдрическая; б — шаростержневая; в — по Бриглебу

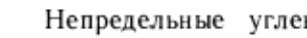
§ 10. Номенклатура и изомерия

Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят из названий соответствующих алканов с заменой суффикса **-ан** на **-ен**. Например: алк**ан** — алк**ен**, эт**ан** — эт**ен**, проп**ан** — проп**ен** и т. д. Главная цепь должна обязательно содержать двойную связь. Нумерацию этой цепи начинают с того конца, к которому ближе двойная связь. Цифру, обозначающую положение двойной связи, ставят после названия цепи, например пентен-1, пентен-2 и т. д. Остальной порядок составления названия такой же, как и в случае алканов:



2,5-диметилгексен-2

Алкены простого строения часто называют, заменяя суффикс **-ан** в предельных углеводородах на **-илен: этан** — **этилен**, пропан — проп**илен** и т. д. Употребляют иногда и рациональные названия. В этом случае этиленовые углеводороды рассматривают как замещенные этилена:



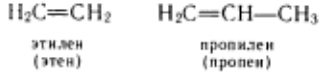
метилэтилэтилен

Непредельные углеводородные радикалы по систематической номенклатуре называют, добавляя к корню суффикс **-енил**: этенил $CH_2{=}CH{-}$, пропенил-2 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$. Но гораздо чаще для этих радикалов употребляют эмпирические названия — соответственно *винил* и *аллил*.

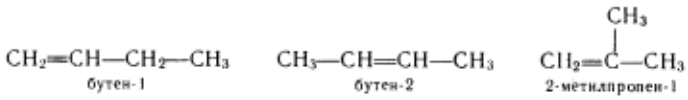
Изомерия. Для этиленовых углеводородов (алкенов) структурная изомерия становится более сложной. Кроме изомерии, связанной со строением углеродного скелета (как у алканов), появляется изомерия, зависящая от положения двойной связи в цепи. Все это приводит к увеличению числа изомеров в ряду алкеновых углеводородов.

Так, первые два представителя гомологического ряда алкенов — этилен и пропилен — изомеров не имеют и их строение мож-

но выразить только одной формулой:

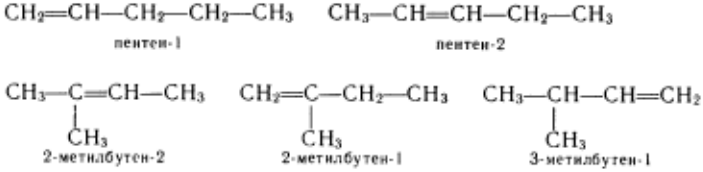


Для бутилена C_4H_8 возможны уже три изомера:



Первые два изомера отличаются положением двойной связи в неразветвленной цепи, а третий — характером цепи (изостроение).

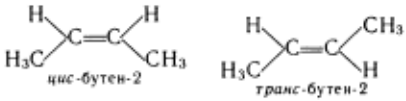
Амилен C_5H_{10} имеет пять изомеров:



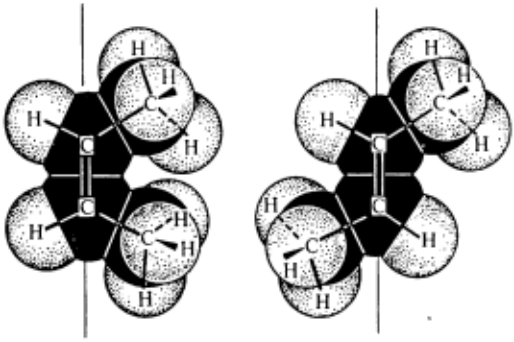
Однако в ряду этиленовых углеводородов помимо структурной изомерии возможен еще один вид изомерии — *цис-транс*-изомерия, характерный только для соединений с двойной связью.

Энергия молекулы с π-связью будет наименьшей в том случае, если все ее атомы будут находиться в одной плоскости, т. е. при соблюдении условия копланарности*. Тогда наблюдается максимальное перекрывание 2*p*-орбиталей при образовании π-связи. Поворот одной части молекулы относительно другой (вокруг C=C-связи) уменьшает степень такого перекрывания. К тому же это требует определенной энергии. Например, для поворота вокруг двойной связи на 180° одной группы атомов (=CHCl) относительно другой в молекуле CHCl=CHCl требуется затрата энергии порядка 209,35 кДж/моль (этой энергии достаточно для разрыва некоторых химических связей). Итак, отсутствие свободного вращения вокруг двойной связи приводит к существованию *геометрических изомеров*, или *цис-транс*-изомеров для тех алкенов, у которых при каждом из двух атомов углерода, связанных двойной связью, имеются разные заместители. Геометрическая изомерия является одним из видов *пространственной изомерии*.

Изомеры, у которых одинаковые заместители расположены по одну сторону от двойной связи, называются *цис*-изомерами, а по разную — *транс*-изомерами:



* Копланарный — плоский.



а б

Рис. 13. Модели пространственных (геометрических) изомеров бутена-2:
а — цис-изомер; б — транс-изомер

Цис- и *транс*-изомеры отличаются не только пространственным строением, но и многими физическими и химическими (и даже физиологическими) свойствами.

транс-Изомеры более устойчивы по сравнению с *цис*-изомерами. Это объясняется бóльшей удаленностью в пространстве групп при атомах, связанных двойной связью, в случае *транс*-изомеров (рис. 13).

§ 11. Способы получения

1. Газообразные алкены (этилен, пропилен, бутилены) выделяют из газов нефтепереработки (получающихся при термическом крекинге). Крекинг алканов, содержащихся в нефти, является промышленным способом получения этиленовых углеводородов, используемых для производства полимеров. В большом количестве алкены образуются также при пиролизе нефти.

2. В промышленности алкены также получают дегидрогенизацией алканов. Например, в присутствии алюмохромокалиевого катализатора ($K_2O—Cr_2O_3—Al_2O_3$) при 560—620°С из *н*-бутана получаются бутилены:

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} \begin{cases} CH_2=CH—CH_2—CH_3 \text{ (бутен-1)} \\ CH_3—CH=CH—CH_3 \text{ (бутен-2)} \end{cases}$$

Еще легче этот процесс идет с изобутаном:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH_3$$

2-метилпропен-1

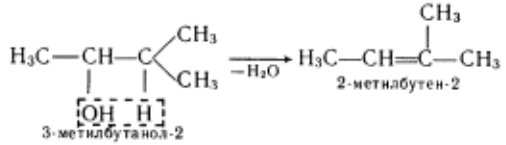
3. Дегидратацией спиртов, используя катализаторы — серную или фосфорную кислоты, Al_2O_3, $ZnCl_2$ и др. (жидкофазный способ):

$$\underset{\text{этиловый спирт}}{CH_3—CH_2OH} + H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{140°C,\text{кат}} \underset{\text{этилсерная кислота}}{CH_3—CH_2—O—SO_2OH} \xrightarrow[-H_2SO_4]{160—170°C} \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2}$$

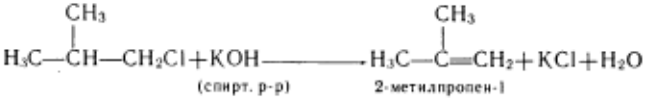
Можно также получать этилен, пропуская пары спирта над Al_2O_3 при 380—400°С (парофазная дегидратация):

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH_2$$

При дегидратации спиртов атом водорода наиболее легко отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, т. е. вторичного или третичного (правило А. М. Зайцева):



4. Алкены получают отнятием галогеноводородов от галогеналкилов при действии на них спиртового или твердого (измельченного) гидроксида калия (дегидрогалогенирование):



В соответствии с правилом А. М. Зайцева водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Механизм таких реакций, называемых *реакциями отщепления* (элиминирования), рассмотрен подробно в гл. II, § 4. Чем устойчивее образующийся алкен, тем легче он получается в реакции дегидрогалогенирования. По устойчивости алкены можно расположить в такой ряд:

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2 > RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

5. Дегалогенированием (действием Zn или Mg) дигалогенопроизводных с атомами галогена при соседних углеродных атомах:

$$R{-}CHCl{-}CH_2Cl + Zn \xrightarrow[t^\circ]{\text{спирт}} R{-}CH{=}CH_2 + ZnCl_2$$

6. Селективным гидрированием в присутствии катализатора:

$$CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_2{=}CH_2$$

§ 12. Физические свойства

Первые три представителя гомологического ряда этилена — газы; начиная с C_5H_{10} (амилен, или пентен-1) — жидкости, а с $C_{18}H_{36}$ — твердые тела (табл. 5). С увеличением молекулярной массы повышаются температуры плавления и кипения. Алкены с углеродной цепью нормального строения кипят при более высокой температуре, чем их изомеры, имеющие изостроение. Температура кипения *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров, а температура плавления — наоборот.

Алкены плохо растворимы в воде (однако лучше, чем соответствующие алканы). Они хорошо растворяются в органических растворителях. Этилен и пропилен горят коптящим пламенем.

В ИК-спектрах двойная связь в моноалкенах обнаруживается

Таблица 5. **Физические свойства некоторых алкенов**

Алкен	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}
Этилен (этен)	C_2H_4	—169,1	—103,7	0,5700
Пропилен (пропен)	C_3H_6	—187,6	—47,7	0,6100 (при $T_{кип}$)
Бутилен (бутен-1)	C_4H_8	—185,3	—6,3	0,6300 (при 10°С)
цис-Бутен-2	C_4H_8	—138,9	3,7	0,6440 (при 4°С)
транс-Бутен-2	C_4H_8	—105,5	0,9	0,6270
Изобутилен (2-метилпропен)	C_4H_8	—140,4	—7,0	0,6260
Амилен (пентен-1)	C_5H_{10}	—165,2	+30,1	0,6400
Гексилен (гексен-1)	C_6H_{12}	—139,8	63,5	0,6730
Гептилен (гептен-1)	C_7H_{14}	—119	93,6	0,6970
Октилен (октен-1)	C_8H_{16}	—101,7	121,3	0,7140
Нонилен (нонен-1)	C_9H_{18}	—81,4	146,8	0,7290
Децилен (децен-1)	$C_{10}H_{20}$	—66,3	170,6	0,7410

в области 1680—1640 $см^{-1}$. Полоса деформационного колебания С—Н для *транс*-изомеров находится в области 965 $см^{-1}$, а для *цис*-изомеров — в области 700 $см^{-1}$. В УФ-области спектра алкены поглощают при 165—200 нм.

§ 13. Химические свойства

Химические свойства олефинов определяет двойная углерод-углеродная связь. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается та связь, которая образована π-электронами (π-связь), как наименее прочная и более реакционноспособная. Это объясняется тем, что образующие ее π-электроны более доступны для *электрофильного* реагента, чем электроны простой σ-связи (σ-электроны). В результате разрыва π-связи освободившиеся валентности углеродных атомов затем затрачиваются на присоединение атомов или групп атомов молекулы реагента. Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер (A_E); при этом двойная связь, являясь донором электронов, проявляет нуклеофильные свойства.

Реакции присоединения. *Гидрирование* (присоединение водорода). Алкены, присоединяя водород в присутствии катализаторов (Pt или Pd) при нормальной температуре, переходят в предельные, или алкановые, углеводороды:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{кат.} CH_3{-}CH_3$$

Если в качестве катализатора используют мелкораздробленный никель, то реакция идет при температуре 150—300°С (реакция Сабатье).

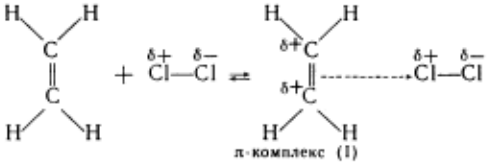
Галогенирование (присоединение галогенов). К олефинам легко

присоединяются галогены. При этом образуются вицинальные галогенопроизводные:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3—CH=CH_2} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-дихлорпропан}}{CH_3—CHCl—CH_2Cl}$$

Легче идет присоединение хлора, труднее — иода. Реакции обычно проходят в газовой фазе или с растворами алкенов в четыреххлористом углероде или хлороформе.

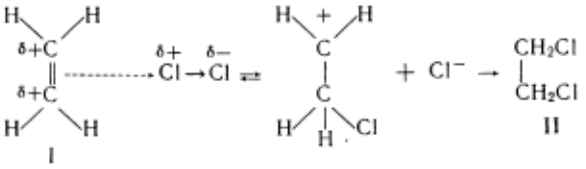
Присоединение галогенов в зависимости от условий реакции может проходить как по ионному, так и радикальному механизму. В первом случае под влиянием π-электронов алкена вначале происходит поляризация молекулы галогена:



π-комплекс (I)

При этом электрофильная частица галогена ($\overset{\delta+}{Cl}$) образует с π-электронным облаком двойной связи неустойчивую систему — π-комплекс (I) — за счет «перекачки» π-электронной плотности на галоген, несущий частичный положительный заряд.

Образовавшийся π-комплекс (I) перегруппировывается затем в *карбониевый ион*, содержащий галоген. Происходит окончательное связывание атома галогена с одновременным освобождением другого атома в виде аниона, который, присоединяясь к карбкатиону, образует конечный продукт реакции (II):



I

π-комплекс карбониевый ион дихлорэтан

Под действием света и повышенной температуры или в присутствии пероксидов реакция присоединения галогенов может носить радикальный характер:

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br\bullet \quad \text{(инициирование реакции)}$$

$$CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{Br\bullet} \begin{cases} CH_3—\dot{C}H—CH_2Br & (1) \\ CH_3—CHBr—\dot{C}H_2 & (2) \end{cases}$$

Присоединение по радикальному механизму протекает через образование наиболее устойчивого свободного радикала. Радикал (1) в результате сопряжения свободного электрона с электронами пяти С—Н-связей будет более устойчивым, чем (2). При его взаимодействии с галогеном образуется дигалогенопроизводное:

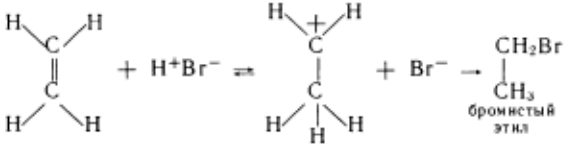
$$CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + Br_2 \rightarrow CH_3—CHBr—CH_2Br + Br\bullet$$

Реакции галогенирования алкенов широко используются в промышленности. Реакция с бромом (бромной водой) применяется для обнаружения непредельных углеводородов (качественная реакция).

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов). К олефинам легко присоединяются галогеноводороды:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2Br$$

Эта реакция протекает также в две стадии. Вначале образуется карбкатион, к которому присоединяется анион галогена:

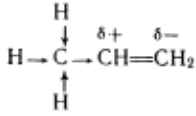


Эта реакция является обратной получению непредельных углеводородов из галогенопроизводных.

В случае несимметричных алкенов присоединение может идти по-разному:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} \begin{cases} CH_3{-}CHBr{-}CH_3\ (1) \\ \text{2-бромпропан} \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br\ (2) \\ \text{1-бромпропан} \end{cases}$$

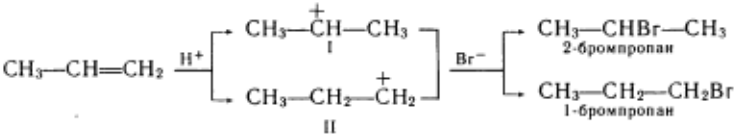
В. В. Марковников, изучая реакции присоединения галогеноводородов к алкенам, установил следующую закономерность: *при ионном присоединении галогеноводородов к несимметричным олефинам (при обычных условиях) водород присоединяется по месту двойной связи к наиболее гидрогенизированному (связанному с наибольшим числом водородных атомов) атому углерода, а галоген — к менее гидрогенизированному (правило Марковникова).* Таким образом, присоединение в вышеприведенном уравнении реакции идет по схеме (1). С позиции электронной теории правило Марковникова можно объяснить следующим образом. Пропилен, например, в результате перераспределения электронной плотности внутри молекулы представляет собой электрический диполь, момент которого равен $1{,}16 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Такое перераспределение происходит под влиянием метильной группы, проявляющей $+I$-эффект, вызванный различием в электроотрицательности атомов углерода в sp^3- и sp^2-состояниях. В результате происходит сдвиг электронного облака π-связи в сторону крайнего ненасыщенного углеродного атома:



При взаимодействии такой молекулы с галогеноводородом присоединение идет по схеме

$$CH_3{\rightarrow}\overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{C}H_2 + \overset{+}{H}\overset{-}{Br} \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$$

Правило Марковникова можно объяснить и по-другому. В результате двухстадийного электрофильного присоединения в качестве промежуточных продуктов могут образоваться два различных по устойчивости карбкатиона:



Из них наиболее устойчив первый. Таким образом, реакции электрофильного присоединения по двойной связи идут в направлении образования наиболее устойчивого промежуточного карбониевого иона.

Однако наблюдается и отклонение от правила Марковникова. Так, если реакция идет по радикальному механизму (в присутствии пероксидных соединений или кислорода), то, как показал М. Хараш (1933), порядок присоединения бромоводорода будет обратным правилу Марковникова («пероксидный эффект» Хараша):

$$R—CO—O—O—CO—R \xrightarrow{t^\circ} 2R—COO\bullet$$

$$R—COO\bullet + HBr \rightarrow R—COOH + Br\bullet$$

$$CH_3—CH=CH_2 + Br\bullet \rightarrow CH_3—\dot{C}H—CH_2Br$$

$$CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2Br + Br\bullet \text{ и т. д.}$$

Пероксидный эффект имеет место только в случае присоединения бромоводорода. При присоединении к алкенам HF*, HI, H_2SO_4, H_2O и частично HCl пероксиды не влияют на направление присоединения.

Гидратация (присоединение воды). В присутствии катализаторов (конц. H_2SO_4, $ZnCl_2$ и др.) к алкенам присоединяется вода с образованием спиртов. Реакция идет согласно правилу Марковникова:

$$CH_3—CH=CH_2 + H—OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—CHOH—CH_3$$

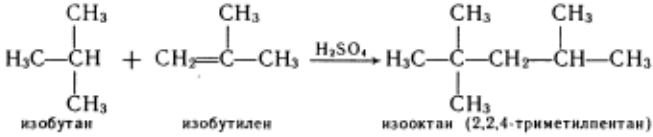
Сернокислотный метод гидратации алкенов имеет ряд недостатков (коррозия аппаратуры, расход серной кислоты и трудность ее регенерации и т. д.). Поэтому чаще применяется прямая гидратация с использованием в качестве катализатора H_3PO_4 (на носителе) или Al_2O_3:

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{кат.}]{280—320^\circ C;\ \text{давл.}} CH_3—CH_2OH$$

Алкилирование алканов алкенами. Алкилирование — реакция, с помощью которой можно вводить различные углеводородные радикалы (алкилы) в молекулы многих органических соединений.

* Фтороводород, присоединяясь к алкену, вызывает одновременно его полимеризацию.

В качестве алкилирующих средств используют галогеналкилы, непредельные углеводороды, спирты и другие органические вещества. Например, в присутствии концентрированной серной кислоты активно протекает реакция алкилирования изобутана изобутиленом:



Реакция алкилирования алканов алкенами может служить для получения высокооктановых компонентов моторного топлива.

Реакции полимеризации. Реакция полимеризации алкенов впервые была открыта А. М. Бутлеровым. Эта реакция позволяет получать различные высокомолекулярные соединения. Например:

$$n CH_2{=}CH_2 \rightarrow \underset{\text{полиэтилен}}{[-CH_2-CH_2-]_n}$$

Подробно о реакции полимеризации см. гл. XIII.

Реакции окисления. Алкены довольно легко окисляются. Продукты, образованные при этом, и их строение зависят в основном от природы исходных алкенов и от условий проведения реакции.

Горение (процесс энергичного и полного окисления на воздухе), например, этилена можно выразить следующим уравнением:

$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

При действии на этилен водного раствора $KMnO_4$ при нагревании двойная связь также разрывается:

$$CH_2{=}CH_2 + 4KMnO_4 \rightarrow 2CO_2 + 4MnO_2 + 4KOH$$

Расщепление молекулы алкена по месту двойной связи вызывают и более энергичные окислители (например, кислый раствор $KMnO_4$, хромовая смесь, HNO_3):

$$R{-}CH{=}CH{-}R \xrightarrow{2O_2} \underset{\text{карбоновая кислота}}{2R{-}COOH}$$

Если разбавленным водным раствором $KMnO_4$ действовать на этилен при обычной температуре, то он превращается в двухатомный спирт — этиленгликоль — *реакция Е. Е. Вагнера:*

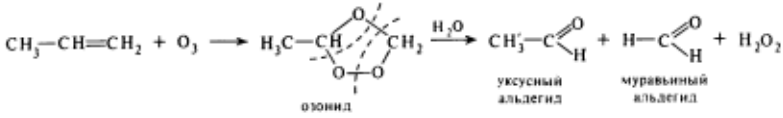
$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow \underset{\text{этиленгликоль}}{3CH_2OH{-}CH_2OH} + 2MnO_2 + 2KOH$$

При окислении этилена кислородом воздуха в присутствии металлического серебра образуется оксид этилена:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[Ag]{350^\circ C} \underset{\text{оксид этилена}}{2CH_2{-}CH_2\ (O)}$$

Особый интерес представляет реакция *озонирования* алкенов. Эта реакция относится к реакциям расщепления алкенов. В резуль-

тате происходит разрыв двойной связи с образованием *озонидов*, которые при гидролизе образуют альдегиды или кетоны (реакция Гарриеса):



Озониды — взрывчатые вещества, поэтому их обычно не выделяют в свободном виде, а разлагают водой в присутствии цинка, чтобы альдегиды не окислялись пероксидом водорода.

§ 14. Отдельные представители

Этилен (этен) $CH_2{=}CH_2$ — бесцветный газ, горящий на воздухе коптящим пламенем. Широко применяется для синтеза различных органических веществ: этилового спирта, стирола, галогенопроизводных, полиэтилена и т. д. Кислородно-этиленовым пламенем можно резать и сваривать металлы. С воздухом этилен образует взрывоопасные смеси.

Пропилен (пропен) $CH_3{-}CH{=}CH_2$ — бесцветный газ. Выделяется из газов нефтепереработки. В лабораторных условиях можно получать, пропуская пары пропилового или изопропилового спирта над Al_2O_3 при 300—400°С. Служит сырьем для получения изопропилбензола, ацетона, фенола, глицерина, эпихлоргидрина, акрилонитрила, синтетического каучука, изопропилового спирта и др.

Бутилены (бутен-1 и бутен-2), **изобутилен** (2-метилпропен-1), C_4H_8 можно выделять из газов крекинга и пиролиза нефти и ее погонов, а также из природных газов. Бутен-1 применяется для получения бутадиена-1,3 и изооктана. Бутен-2 используется в качестве среды для полимеризации бутадиена-1,3. Из изобутилена получают изооктан и изопрен.

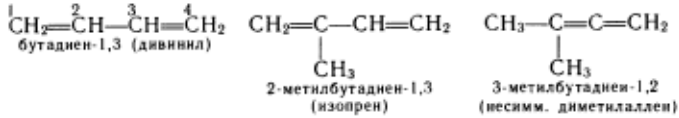
Необходимо подчеркнуть, что алкены применяются в качестве мономеров для производства высокомолекулярных соединений, широко используемых практически во всех областях народного хозяйства.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ, ИЛИ ДИОЛЕФИНЫ)

Непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи, называются диеновыми углеводородами. Их называют также *алкадиенами* или *диолефинами*. Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2}.

§ 15. Номенклатура и изомерия. Классификация

По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют так же, как и этиленовые, заменяя суффикс **-ен** на **-диен** (две двойные связи). Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерацию производят так, чтобы эти цифры имели меньший порядковый номер:



Довольно часто применяются рациональные и тривиальные названия (например, дивинил, изопрен и т. д.).

Свойства диеновых углеводородов определяются их строением и, в первую очередь взаимным расположением двух двойных связей в молекуле. Если эти связи расположены рядом (при одном углеродном атоме), то они называются *кумулированными* или *алленовыми:* $CH_2=C=CH_2$ [пропадиен (аллен)]. Две двойные связи могут быть разделены одной простой связью. Такие связи называются *сопряженными* или *конъюгированными*: $CH_2=CH—CH=CH_2$ [бутадиен-1,3 (дивинил)]. Диены, в молекулах которых двойные связи разделены двумя или несколькими простыми связями, называются диенами с *изолированными*, или *несопряженными*, связями: $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2$ (гептадиен-1,6).

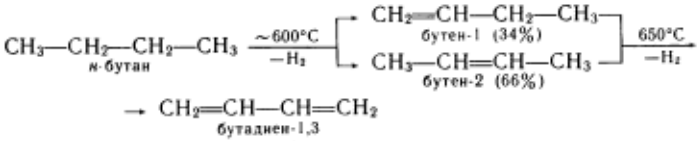
Из этих трех видов диеновых углеводородов наибольшее значение имеют диены с сопряженными двойными связями. Они способны полимеризоваться и образовывать ценные полимерные материалы.

§ 16. Способы получения

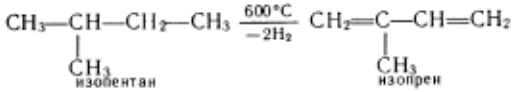
Рассмотрим некоторые способы получения наиболее важных представителей диеновых углеводородов — производных *алкадиенов*-1,3.

1. Дивинил и изопрен в небольших количествах могут быть выделены из продуктов пиролиза нефти.

2. Основной промышленный способ получения бутадиена-1,3 (дивинила) состоит в дегидрировании *н*-бутана или *н*-бутилена над хромо-алюминиевым (оксид хрома на оксиде алюминия) катализатором:

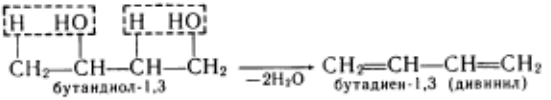


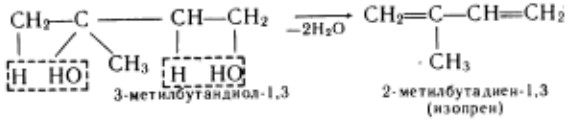
Дегидрированием изопентана или изоамиленов (пентан-пентеновой фракции газов крекинга нефти) получают изопрен:



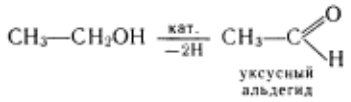
Производство изопрена — более сложный процесс, чем получение бутадиена-1,3, так как в условиях дегидрирования могут получаться разные изомеры.

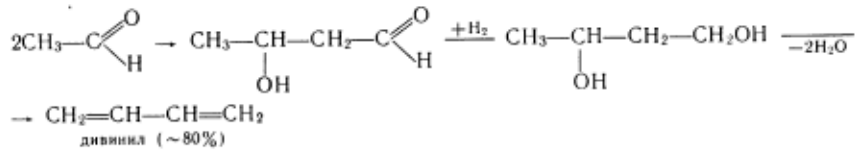
3. Дивинил и изопрен получают также дегидратацией гликолей:



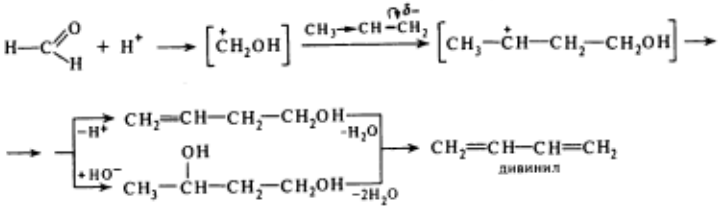


4. Впервые в СССР дивинил был получен методом каталитического превращения этилового спирта по С. В. Лебедеву (1931). Этот метод был затем положен в основу промышленного синтеза дивинила. Процесс протекает с применением дегидратирующе-дегидрирующих катализаторов (MgO—ZnO) при 450°С:

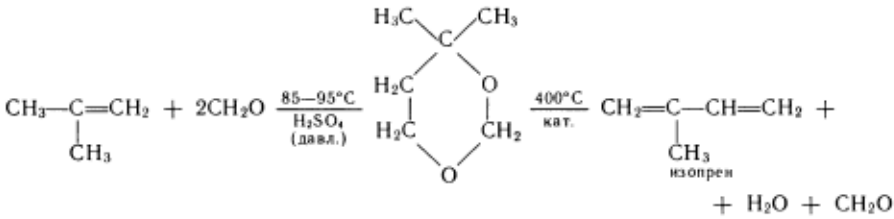




5. Метод Принса:



По этой реакции в промышленности получают и изопрен (М. И. Фарбер, М. С. Немцов):



6. Изопрен можно получать из ацетона и ацетилена по методу А. Е. Фаворского (см. с. 84).

§ 17. Физические свойства

Некоторые физические свойства диеновых углеводородов представлены в табл. 6.

Общие закономерности, свойственные для гомологических рядов, прослеживаются и для диеновых углеводородов.

В ИК-спектрах сопряжение двух двойных связей приводит к появлению интенсивных полос поглощения в области 1650—1600 $см^{-1}$. УФ-Поглощение бутадиена обнаруживается в области 217 нм. Увеличение числа сопряженных двойных связей вызывает смещение максимума поглощения в видимую область.

§ 18. Химические свойства

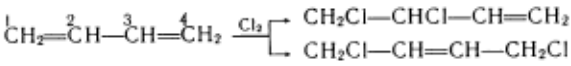
Реакции присоединения. Диены, содержащие несопряженные двойные связи, ведут себя как обычные алкены. Присоединение идет независимо к каждой из этих связей. При этом могут затрачиваться две молекулы реагента (галогена, галогеноводорода и др.):

$$\underset{\text{гексадиен-1,5}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2} + 2Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2,5,6-тетрабромгексан}}{CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2Br}$$

Таблица 6. **Физические свойства диеновых углеводородов**

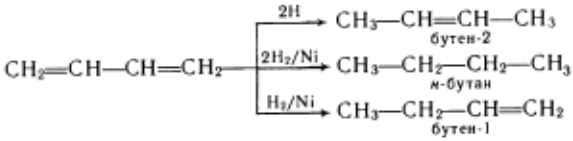
Диен	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}
Аллен (пропадиен)	$CH_2{=}C{=}CH_2$	−135,2	−34,3	1,7870
Метилаллен (бутадиен-1,2)	$CH_3{-}CH{=}C{=}CH_2$	−136,2	+10,3	0,6940
Дивинил (бутадиен-1,3)	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	−108,9	−4,5	0,6270
Пиперилен (пентадиен-1,3)	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	−87,5	42	0,6760
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	−145,9	34,1	0,6810
Диизопропенил (2,3-диметилбутадиен-1,3)	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	−76	69,6	0,7260
Дивинилметан (пентадиен-1,5)	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	−148,3	25,9	0,6610

В то же время диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями обладают настолько своеобразными свойствами, что их следует рассмотреть особо. Такие углеводороды отличаются исключительно высокой реакционной способностью и значительной устойчивостью по сравнению с диенами, содержащими кумулированные или изолированные двойные связи. Эти соединения присоединяют реагент не только по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), но и к противоположным концам молекулы (1,4-присоединение):

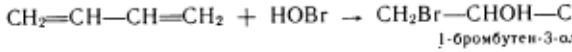


Выход продуктов 1,4- или 1,2-присоединения определяется характером реагента и условиями проведения реакции. Например, присоединение бромоводорода в присутствии пероксидных соединений идет в 1,4-положение, а в отсутствие — в положение 1,2.

Водород в момент выделения* (in statu nascendi) присоединяется в положение 1,4, а газообразный водород над Ni гидрирует диен до бутана или присоединяется в положение 1,2:

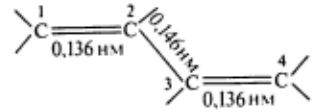


Гипогалогенные кислоты присоединяются к диенам преимущественно в 1,2-положение:

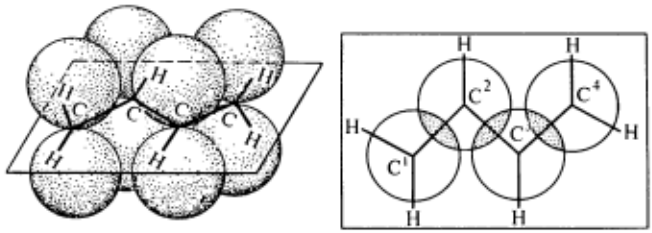


Если 1,2-присоединение не требует особого объяснения — оно вытекает из общих свойств непредельных углеводородов с одной двойной связью, то причина присоединения в положение 1,4 нуждается в таком пояснении.

В результате электронографического исследования бутадиена-1,3 было установлено, что двойные связи между C^1 и C^2, а также между C^3 и C^4 несколько длиннее, чем двойная связь в этилене. В то же время простая σ-связь между C^2 и C^3 короче обычной σ-связи в молекуле этана и по длине несколько приближается к двойной. Формулу молекулы бутадиена-1,3 можно изобразить в таком виде:



* Водород, получаемый при действии кислот на металлы.



а б

Рис. 14. Образование π-связей в молекуле бутадиена-1,3 за счет перекрывания 2p-орбиталей:
а — вид сбоку; б — вид сверху

(сравните: длина обычной σ-связи равна 0,154 нм, а этиленовой — 0,134 нм). Таким образом, в этих системах намечается тенденция к выравниванию длин углерод-углеродных связей. Установлено также, что молекула бутадиена-1,3 плоская, т. е. ее атомы расположены в одной плоскости. В другой же плоскости, перпендикулярной первой, находятся 2*p*-орбитали всех четырех углеродных атомов (рис. 14). В результате происходит перекрывание электронных облаков не только между C^1 и C^2, C^3 и C^4, но и между C^2 и C^3 (в последнем случае, правда, это перекрывание несколько меньше). Следовательно, в молекуле бутадиена-1,3, представляющей собой сопряженную систему π-электронов, нет «чистых» двойных и простых связей, а наблюдается довольно равномерное распределение π-электронной плотности по всей молекуле с образованием единой молекулярной орбитали. Схематично это можно представить следующим образом:

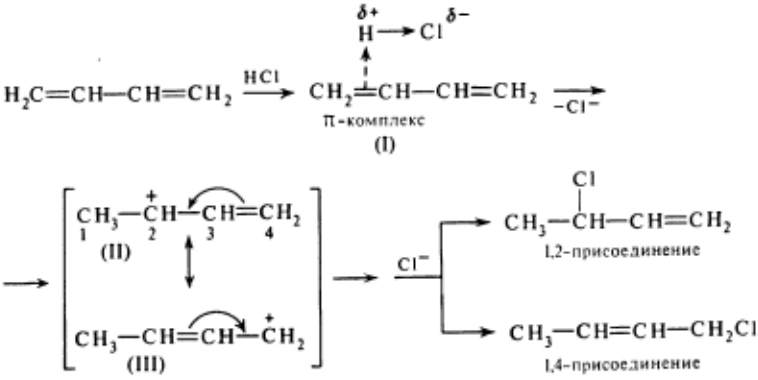


Взаимодействие двух или нескольких соседних π-связей с образованием единого облака π-электронов, в результате чего может легко происходить передача взаимовлияния атомов этой системы, как известно, называется *эффектом сопряжения*. Этот эффект способствует понижению общей энергии молекулы. Поэтому диены с сопряженными двойными связями — довольно устойчивые системы.

Состояние сопряженных двойных связей в нереагирующей молекуле называется *статическим эффектом сопряжения*. Если же диен с такими связями вступает во взаимодействие с реагентом, под влиянием которого происходит перераспределение электронной плотности в молекуле, то возникает состояние *динамического эффекта сопряжения*.

Рассмотрим механизм присоединения к бутадиену-1,3 хлороводорода. Реакция начинается с электрофильной атаки протоном π-электронного облака одной из двойных связей. В результате образуется неустойчивый π-комплекс (I), который переходит затем

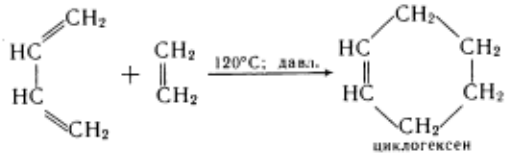
в сопряженный карбониевый ион (II)*. π-Электроны соседней двойной связи в результате взаимодействия с положительным зарядом перемещаются в центр молекулы. Одновременно с этим положительный заряд переходит на крайний углеродный атом (III). Эта структура может перестраиваться в обратном направлении — в структуру (II). Структуры (II) и (III) называются *граничными* и применяются как способ изображения мезомерного карбкатиона. Атомы углерода C^2 и C^4, несущие положительный заряд, подвергаются затем нуклеофильной атаке со стороны аниона Cl^- с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения:



Присоединение к сопряженным диенам может происходить и по радикальному механизму. При этом более предпочтительным будет образование 1,4-продуктов.

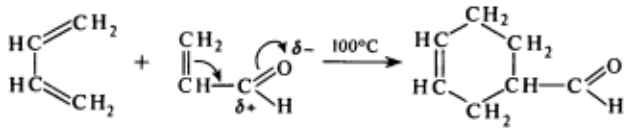
Диеновые синтезы. Одной из наиболее важных реакций, применяемых для получения многих циклических органических соединений, является диеновый синтез. Этот вид реакций состоит в 1,4-присоединении алкена или алкина к диену с сопряженными двойными связями. Такие реакции известны как синтез Дильса—Альдера (1929).

Простейшим примером диенового синтеза служит реакция присоединения этилена к бутадиену-1,3:



* Наряду с карбкатионом (II) может образоваться катион $H_2C^+—CH_2—CH=CH_2$. Однако он неустойчив из-за отсутствия сопряжения между зарядом и π-электронами двойной связи.

Особенно легко протекают реакции с непредельными соединениями, содержащими электроноакцепторные группы (—NO_2, —C≡N, —CHO, —COOH):



акролеин тетрагидробензойный альдегид

Ненасыщенные соединения, вступающие в реакцию с диенами, называются *диенофилами*.

Реакции полимеризации. Исключительно важной в практическом отношении является способность диеновых углеводородов вступать в реакцию полимеризации, в результате которой образуются каучукоподобные продукты (см. гл. XIII). Реакции полимеризации протекают с присоединением в 1,4- и 1,2-положения:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 + \overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 + \ldots \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots -\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2- \ldots$$

Реакция полимеризации носит цепной характер и идет в присутствии катализаторов или инициаторов.

§ 19. Отдельные представители. Каучуки

Бутадиен-1,3 (дивинил) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — бесцветный газ с характерным неприятным запахом, сжижающийся при —5°C. Является одним из важнейших мономеров для производства синтетических каучуков и латексов, пластмасс и других органических соединений.

2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен) $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$ — бесцветная жидкость с $t_{кип}$ = 34,1°C. Является основной структурной единицей природного (натурального) каучука и других соединений. Служит мономером для получения синтетического каучука.

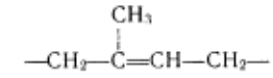
2,3-Диметилбутадиен-1,3 $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$ — жидкость кипящая при 69,6°C. Легко полимеризуется с образованием так называемого *метилкаучука*. При цепной полимеризации этих диенов образуются различные каучуки.

Каучук — высокомолекулярное соединение, имеющее огромное техническое значение; служит основой для производства разнооб-

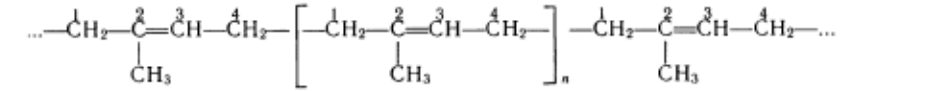
разных резиновых изделий. Каучуки делятся на два больших класса: натуральные каучуки и синтетические.

Натуральный каучук (НК) — природный ненасыщенный полимер $(C_5H_8)_n$ с молекулярной массой от 15 000 до 500 000, содержащийся в млечном соке некоторых тропических деревьев (гевеи бразильской и др.) и растениях (кок-сагыз, тау-сагыз, гваюла). Млечный сок (латекс), полученный подсечкой каучуконосных деревьев, коагулируют различными способами (например, действием кислот, обкуриванием и т. д.).

Было установлено (Г. Штаудингер, 1931), что структурная единица натурального каучука — изопреновая группа:



Соединяясь между собой в 1,4-положение, такие группы образуют макромолекулу каучука, имеющую *цис*-строение:



Натуральный каучук обладает высокой эластичностью. Он растворяется в алифатических и ароматических углеводородах, образуя вязкие растворы. Подобно диеновым углеводородам, каучук склонен к реакции присоединения (например, с бромом, бромоводородом и др.).

Разновидностью каучука являестя *гуттаперча* (менее эластичная), имеющая *транс*-1,4-строение (см. гл. XII, § 1).

Синтетические каучуки (СК) — аналоги натурального каучука, получаемые синтетическим путем из мономеров (каучукогенов) — бутадиена-1,3, изопрена, хлоропрена и др. Основной метод их получения — цепная полимеризация (по радикальному или ионному механизму, см. гл. XIII, § 3, 4). Производство синтетических каучуков вызвано бурным развитием некоторых областей промышленности (автомобилестроение, авиация, космос), отсутствием в ряде стран, в том числе и в СССР, природных источников натурального каучука, а также возросшими требованиями к каучукам (масло- и бензостойкость, морозо- и теплостойкость, газонепроницаемость, прочность к истиранию и т. д.).

Впервые крупное промышленное производство синтетического каучука было организовано в СССР. В 1931 г. была получена первая партия синтетического каучука на основе бутадиена-1,3, синтезированного из этилового спирта по методу С. В. Лебедева.

Для улучшения свойств каучука полимеризацию каучукогенов проводят совместно с другими ненасыщенными мономерами (стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом, метиловым эфиром бутадиенкарбоновой кислоты).

Рассмотрим коротко основные типы синтетических каучуков.

Бутадиеновые каучуки (СКБ) — наиболее распространенный типа синтетических каучуков. Их получают полимери-

зацией бутадиена-1,3 (дивинила) с применением пероксидных катализаторов:

$$R\bullet + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\bullet \xrightarrow{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 \text{ и т. д.}$$

или катализаторов анионной полимеризации. В зависимости от природы катализатора и условий полимеризации получают каучуки с 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-строением.

Бутадиеновый каучук относится к каучукам общего назначения. Его применяют в сочетании с изопреновыми, бутадиен-стирольными и другими каучуками в основном в шинном производстве (особенно для производства шин большого размера), а также в производстве обуви и других резиновых изделий. Они находят применение для изготовления уплотнительных изделий и герметизирующих составов при строительстве зданий.

Изопреновый каучук (СКИ) имеет строение, подобное природному каучуку (*цис*-1,4), но превосходящий его по многим показателям. Получают этот каучук полимеризацией изопрена в присутствии пероксидов или диазосоединений.

Бутадиен-стирольные каучуки (СКС) также относятся к каучукам общего назначения. Они содержат около 20—30% связанного стирола. Эти каучуки отличаются высокой прочностью и изготавливаются в больших количествах. Они применяются для изготовления протекторов автомобильных шин, в обувной промышленности. Их получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола $CH_2{=}CH{-}C_6H_5$. Состоят на 80% из продуктов присоединения 1,4 и на 20% — 1,2.

Смесь бутадиен-стирольных каучуков с маслами применяется для стабилизации песчаных грунтов, а также для укрепления плотин, каналов, автомобильных дорог, набережных и терриконов.

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН) получаются совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила $CH_2{=}CH{-}CN$. Состоят в основном из продуктов 1,4-присоединения.

СКН — каучуки специального назначения. Их отличает высокая масло- и бензостойкость. Устойчивы к нагреванию. В виде латекса применяются в производстве бумаги и нетканых текстильных изделий.

Хлоропреновый каучук, или полихлоропрен (наирит), получают полимеризацией хлоропрена:

$$n CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \left[-CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-} \right]_n$$

Этот каучук обладает высокой светостойкостью и маслостойкостью. Инертен ко многим органическим растворителям. Используется в качестве изоляции, а также для производства бензостойких резиновых изделий.

В связи с высокой пластичностью, термической неустойчивостью натуральные и синтетические каучуки нельзя использовать непосредственно. Для придания каучукам прочностных свойств, эластичности и термостойкости их подвергают обработке серой или ее соединениями (например, хлоридом серы S_2Cl_2) — *вулканизируют*. Процесс вулканизации был открыт в 1839 г. Ч. Гудьиром. Это довольно сложный химический и физико-химический процесс, сущность которого заключается в образовании новых поперечных (мостиковых) связей между полимерными цепями (см. гл. XIV, § 2). В результате такой обработки каучук превращается в технический продукт — *резину*, которая содержит до 5% серы. Кроме серы в резину входят различные наполнители, пластификаторы, красители, антиоксиданты и др. Вулканизированный каучук, содержащий по массе свыше 30% серы, называется *эбонитом*.

Особый интерес представляют *фторкаучуки*, обладающие высокой масло- и термостойкостью, а также стойкостью к химическим реагентам. Их получают из фторированных алкенов или их производных (например, трифторхлорэтилена, винилденфторида и др.). Фторкаучук на основе хлортрифторэтилена и винилиденфторида, строение которого можно представить формулой $[—CF_2—CFCl—CH_2—CF_2—]_n$, может быть совмещен с натуральным каучуком, бутадиен-стирольным, хлоропреновым, силиконовым и др., образуя при этом смесь, обладающую высокой химической стойкостью.

В последнее время широкое распространение в строительстве получил резиновый линолеум — *релин*, изготавливаемый на основе резины. Релин применяется и в виде плиток — резиновый паркет. Каучки часто вводят в асфальт для повышения его износоустойчивости и безопасности движения на дорогах.

Особенно высокой термической устойчивостью и рядом других особенностей отличаются кремнийорганические (силиконовые) каучуки (см. гл. IV, § 11).

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ РЯДА АЦЕТИЛЕНА (АЛКИНЫ)

§ 20. Строение. Номенклатура и изомерия

Строение. *Ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь, называются ацетиленовыми углеводородами или алкинами.* Общая формула таких соединений, как и у диеновых углеводородов, C_nH_{2n-2}.

Первый и основной представитель гомологического ряда ацетиленовых углеводородов — *ацетилен* (этин) C_2H_2.

Известно, что тройная связь в молекуле ацетилена представляет собой сочетание одной σ- и двух π-связей. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в третьем валентном состоянии (*sp*-гибридизация), т. е из четырех орбиталей (одна 2*s*- и три

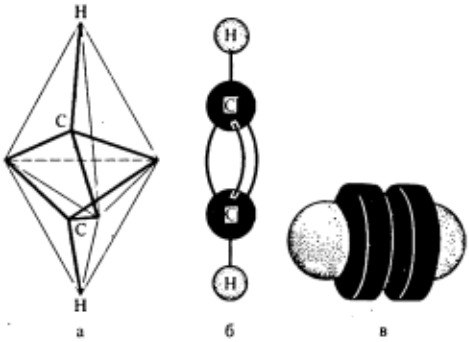
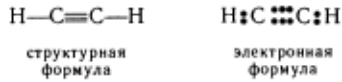


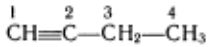
Рис. 15. Модели пространственного строения молекулы ацетилена:
а — тетраэдрическая; б — шаростержневая; в — по Бриглебу

$2p$-) гибридизованы только две ($2s$- и $2p$-). Все четыре атома в молекуле ацетилена расположены на одной прямой линии, представляющей собой ось трех σ-связей, образованных гибридными орбиталями атомов углерода (см. рис. 5):

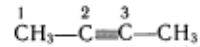


Длина тройной связи равна 0,120 нм, а энергия ее образования составляет 838,3 кДж/моль. Модели пространственного строения ацетилена показаны на рис. 15.

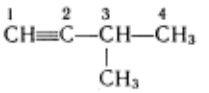
Номенклатура. По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют, заменяя в названиях парафинов суффикс **-ан** на **-ин**. Главная цепь должна обязательно включать тройную связь, которая определяет и н а ч а л о нумерации цепи, т. е. цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь. По рациональной номенклатуре эти соединения называют, как производные ацетилена:



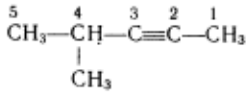
бутин-1, или этилацетилен



бутин-2, или диметилацетилен

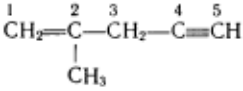


3-метилбутин-1, или изопропилацетилен



4-метилпентин-2, или метилизопропилацетилен

Если молекула содержит одновременно двойную и тройную связи, то предпочтение в нумерации отдается двойной связи:



2-метилпентен-1-ин-4

Изомерия ацетиленовых углеводородов определяется двумя факторами: строением основной углеродной цепи и положением в ней тройной связи. Структурная изомерия в ряду ацетилена начинается с углеводорода C_4H_6.

§ 21. Способы получения

Ацетиленовые углеводороды можно получать следующими способами.

1. При разложении водой карбида кальция, который, в свою очередь, получают прокаливанием смеси угля и негашеной извести в электропечах:

$$3C + CaO \xrightarrow{2500°C} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

карбид кальция

2. Из дигалогенопроизводных, содержащих два атома галогена при одном углеродном атоме или двух соседних, действием спиртового раствора щелочи:

$$CH_3—CH_2—CHCl_2 + 2KOH \rightarrow \underset{\text{пропин}}{CH_3—C\equiv CH} + 2KCl + 2H_2O$$

3. Из природного газа или углеводородов нефти при их термическом или электрокрекинге:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500°C} C_2H_2 + 3H_2$$

или при пиролизе смеси метана с его гомологами:

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200°C} C_2H_2 + 2H_2$$

4. Алкилированием металлических производных ацетилена:

$$CH_3—I + Na—C\equiv CH \rightarrow CH_3—C\equiv CH + NaI$$

§ 22. Физические свойства

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырех углеродных атомов (при обычных условиях), — газы; начиная с C_5H_8 — жидкости, а высшие алкины (с $C_{16}H_{30}$ и выше) — твердые тела.

Ацетилен в обычных условиях — газ. Горит сильно коптящим пламенем (избыток углерода). Чистый ацетилен не имеет запаха. Технический ацетилен имеет неприятный специфический запах, который объясняется присутствием различных примесей. Ацетилен образует с воздухом взрывоопасные смеси. В сжатом и особенно в жидком состоянии он может взрываться от малейшего удара.

Сгорая в кислороде, ацетилен образует пламя с температурой до 3000°С:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Этим пользуются для сварки («ацетиленовая сварка») и резки металлов.

Ацетилен — ценное сырье для производства многих химических соединений: уксусного альдегида и уксусной кислоты, акрилонитри-

ла и хлорвинила (используемых для производства полимеров), а также хлоропренового каучука из хлоропрена, который, в свою очередь, получают гидрогалогенированием винилацетилена:

$$\underset{\text{винилацетилен}}{CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2} + HCl \rightarrow CH_2{=}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Алкины хорошо растворимы в органических растворителях, хуже — в воде.

В ИК-спектрах тройная связь обнаруживается в области 2300—2100 $см^{-1}$. Для ацетиленовых углеводородов с изолированной тройной связью в УФ-спектрах наблюдается полоса поглощения в области 170—190 нм.

§ 23. Химические свойства

Ацетиленовые углеводороды (алкины) способны вступать в реакции присоединения, замещения, окисления, полимеризации и конденсации с карбонилсодержащими соединениями.

Реакции присоединения. Ацетилены обладают бóльшей ненасыщенностью, чем олефины (алкены). В реакциях присоединения они могут взаимодействовать с двумя молекулами водорода, галогена и т. д. Учитывая характер *sp*-гибридизации углеродных атомов в ацетилене, при которой электронная плотность повышена в области связи С—С, для алкинов более характерны реакции с нуклеофильными реагентами (вода, спирт и т. д.), чем с электрофильными (галогены).

Гидрирование. В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) происходит процесс восстановления алкинов в алкены и алканы:

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH{\equiv}CH} \xrightarrow[\text{кат.}]{H_2} \underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow[\text{кат.}]{H_2} \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

Галогенирование ацетилена протекает с меньшей скоростью, чем та же реакция с этиленом:

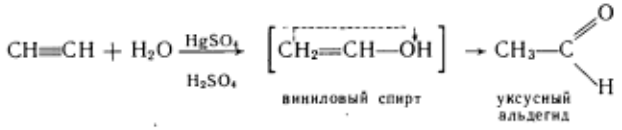
$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,2-дибромэтен}}{CHBr{=}CHBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\substack{\text{1, 1, 2, 2-тетрабром-}\\\text{этан}}}{CHBr_2{-}CHBr_2}$$

Гидрогалогенирование:

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow \underset{\substack{\text{хлорэтен}\\\text{(хлористый}\\\text{винил)}}}{CH_2{=}CHCl} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{1,1-дихлорэтан}}{CH_3{-}CHCl_2}$$

У олефинов эта реакция идет легче. Вторая молекула галогеноводорода присоединяется в соответствии с правилом Марковникова.

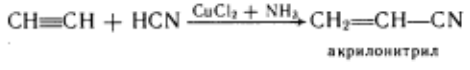
Присоединение воды (реакция М. Г. Кучерова, 1881):



Катализатором этой реакции служит соль ртути (II).

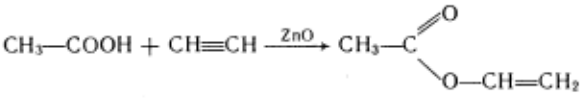
Неустойчивое промежуточное соединение (виниловый спирт) перегруппировывается в уксусный альдегид.

Присоединение синильной кислоты:



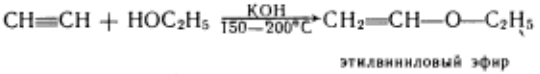
Образовавшийся акрилонитрил — очень важный продукт, который в качестве мономера служит для получения синтетического волокна — *нитрона.*

Присоединение органических кислот и спиртов:

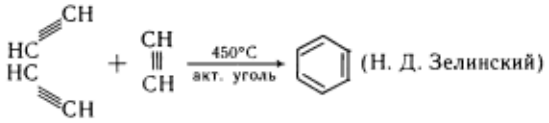


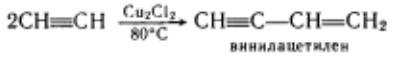
Сложный эфир — *винилацетат* применяют в качестве мономера для получения *поливинилацетата* (см. гл. XV, § 5).

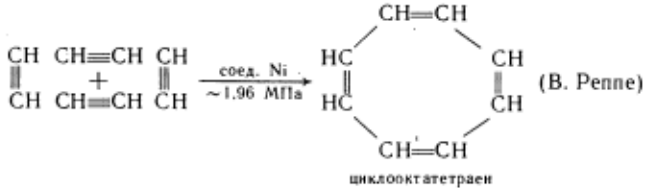
При взаимодействии ацетилена со спиртом образуются простые виниловые эфиры (А. Е. Фаворский):



Реакции полимеризации. Ацетиленовые углеводороды в зависимости от условий реакции способны образовывать разнообразные продукты полимеризации:



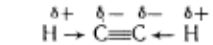




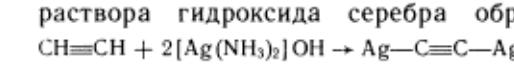
Реакции замещения. Водородные атомы в ацетилене способны замещаться на металл. Эта реакция называется *реакцией металлирования*. В результате образуются металлические производные ацетилена — *ацетилениды*. Это происходит потому, что водородные атомы в молекуле ацетилена обладают слабокислыми свойствами. Объясняется это тем, что *электроотрицательность атома углерода находится в зависимости от его валентного состояния* и изменяется в ряду

$$C(sp) > C(sp^2) > C(sp^3)$$

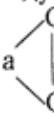
Таким образом, атомы водорода в ацетилене и его моноалкилпроизводных приобретают некоторую подвижность в отличие от алкенов и алканов:



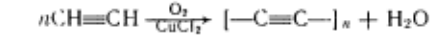
Ацетилен — более слабая «кислота», чем вода, но более сильная, чем аммиак. Например, при действии на ацетилен аммиачного раствора гидроксида серебра образуется ацетиленид серебра:



ацетиленид серебра

Карбид кальция также можно рассматривать как продукт замещения двух атомов водорода в ацетилене на кальций Ca  .

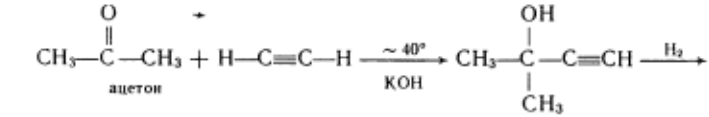
Повышенной подвижностью водородных атомов в ацетилене можно объяснить и его окислительную поликонденсацию:



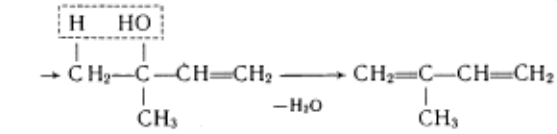
карбин

Карбин — высокомолекулярное соединение, обладающее исключительной термостойкостью (выдерживает нагревание до 2300°С). Карбин можно отнести к третьему аллотропному видоизменению углерода. В этом соединении углерод находится в состоянии *sp*-гибридизации (в алмазе — sp^3, в графите — sp^2).

Реакции конденсации с карбонильными соединениями. Эти реакции имеют большое практическое значение. Например, из ацетилена и ацетона можно получать изопрен (реакция А. Е. Фаворского):



ацетон



изопрен

Реакции окисления. Ацетиленовые углеводороды легко окисляются с частичным или полным разрывом молекулы по тройной связи (например, при действии $KMnO_4$ в нейтральной среде):

$$3CH{\equiv}CH + 8KMnO_4 \rightarrow \underset{\text{оксалат калия}}{3K_2C_2O_4} + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

ГЛАВА II

Галогенопроизводные алифатических углеводородов

При замещении в углеводородах одного или нескольких атомов водорода на галогены образуются соединения, называемые галогенопроизводными.

В зависимости от числа водородных атомов в углеводороде, замещенных на галогены, различают моно- и полигалогенопроизводные (ди-, три- и более). Характер радикала, связанного с галогеном, определяет насыщенность или ненасыщенность галогенопроизводных.

МОНОГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (МОНОГАЛОГЕНАЛКИЛЫ, ИЛИ АЛКИЛМОНОГАЛОГЕНИДЫ)

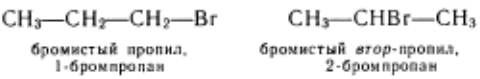
Общая формула предельных моногалогенопроизводных (галогеналкилов) $C_nH_{2n+1}X$, где X — галоген. Атом галогена может находиться при первичном, вторичном или третичном углеродном атоме. В связи с этим галогенопроизводные могут быть первичными RCH_2X, вторичными R_2CHX и третичными R_3CX.

§ 1. Номенклатура и изомерия

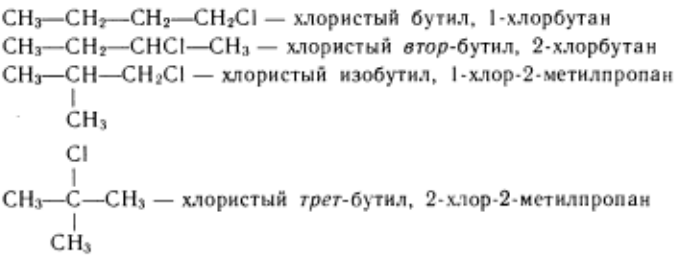
Названия галогенопроизводных можно строить в соответствии с правилами рациональной или систематической номенклатуры. Согласно первой галогенопроизводные называют по радикалам с добавлением названия галогена, связанного с ним. По систематической номенклатуре название галогенопроизводного складывается из названия углеводорода и галогена с добавлением цифры, обозначающей его место в главной цепи.

Изомерия галогенопроизводных зависит от двух факторов: от строения углеродной цепи и от положения в ней галогена. Поэтому число изомеров у них намного больше, чем у соответствующих им углеводородов. Например, изомерия галогенопроизводных начинается с третьего члена гомологического ряда — пропана (у парафинов, как известно, с бутана). При замещении в нем атома во-

дорода на галоген можно получить два изомерных галогенопроизводных:



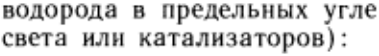
Из бутана можно получить четыре изомерных моногалогенопроизводных:



§ 2. Способы получения

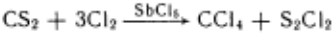
Предельные моногалогеноводороды получают следующими способами.

1. Реакция металепсии — последовательное замещение атомов водорода в предельных углеводородах на галогены (при действии света или катализаторов):



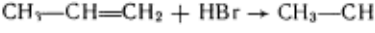
Подробно механизмы этой реакции были рассмотрены в гл. I, § 5. Процесс галогенирования может идти и дальше — с образованием полигалогенопроизводных (ди-, три- и более). При этом получение индивидуальных галогенопроизводных затруднено: в процессе реакции образуется смесь изомеров, так как галоген может замещать любой водородный атом в молекуле парафина. Однако можно подобрать такие оптимальные условия реакции, при которых продукты будут получаться с удовлетворительным выходом.

Прямое хлорирование метана применяют для промышленного получения четыреххлористого углерода (CCl_4), хлороформа ($CHCl_3$) и хлористого метилена (CH_2Cl_2). Четыреххлористый углерод в больших количествах в промышленности обычно получают хлорированием сероуглерода в присутствии хлорида сурьмы (V):



По реакционной способности галогены можно расположить в ряд: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

2. Гидрогалогенирование олефинов:



Реакция в зависимости от условий идет по правилу Марковникова или против этого правила.

3. Замещение гидроксила в спиртах на галоген:

$$R—OH + PCl_5 \rightarrow R—Cl + HCl + POCl_3$$

$$R—OH + \underset{\text{хлористый тионил}}{SOCl_2} \rightarrow R—Cl + HCl + SO_2$$

В последнем случае все побочные вещества являются газообразными продуктами, хорошо растворимыми в воде, а поэтому легко отделяемыми от образовавшегося галогеналкила.

4. Действие фторида серебра на иодистые алкилы. Образуются *фторпроизводные,* которые в последнее время находят большое практическое применение:

$$R—I + AgF \rightarrow R—F + AgI$$

5. Реакция обмена в ацетоновом растворе (в ацетоне иодид натрия растворим, а хлорид — нет) между хлористым алкилом и иодидом натрия:

$$R—Cl + Na—I \rightarrow R—I + NaCl$$

Непосредственным иодированием парафинов иодпроизводные получить не удается. С этой целью используют различные реакции, например присоединение иодоводорода к этиленовым углеводородам:

$$CH_2{=}CH_2 + HI \rightarrow CH_3—CH_2—I$$

Существуют и другие методы получения галогенопроизводных, с которыми мы познакомимся при рассмотрении химических свойств некоторых органических соединений.

§ 3. Физические свойства

Низшие и средние галогеналкилы — газообразные вещества или бесцветные жидкости с характерным запахом, а высшие — твердые тела, окрашенные в желтый цвет. Основные физические свойства галогеналкилов приведены в табл. 7.

Из таблицы видно, что с увеличением радикала и атомной массы галогена, входящего в состав молекулы, температура кипения галогенопроизводных повышается. С увеличением атомной массы галогена повышается и относительная плотность этих веществ.

Прочность связи (в кДж/моль) возрастает от иода к фтору. Для простых галогеналкилов эта величина имеет следующие значения:

C—I	C—Br	C—Cl	C—F
214	285	340	487

(для сравнения: прочность связи С—Н в алканах составляет 415—420 кДж/моль). Из этого следует, что наиболее реакционноспособными являются иодпроизводные, а фторпроизводные — самые прочные соединения этого класса.

Связь С—Х в галогеналкилах характеризуется повышенной

Таблица 7. **Физические свойства некоторых моно- и полигалогенопроизводных (X-галоген)**

Галогенопроизводное	F		Cl		Br		I	
	$t_{кип.}$ °C	d_4^{20}	$t_{кип.}$ °C	d_4^{20}	$t_{кип.}$ °C	d_4^{20}	$t_{кип.}$ °C	d_4^{20}
CH_3—X	—78,6	0,877 (при —78°C)	—24,2	0,991 (при —25°C)	3,56	1,732 (при 0°C)	42,5	2,2790
C_2H_5—X	—37,7	0,816 (при —38°C)	12,2	0,921 (при 0°C)	38,4	1,455	72,2	1,9330
н-C_3H_7—X	—3,2	0,779 (при —3°C)	46	0,890	70,9	1,353	102,4	1,7470
н-C_4H_9—X	32	0,776	78	0,892 (при 15°C)	101,6	1,299	130,4	1,6170
CH_2X_2	—51,6	—	40,1	1,336	98,2	2,495	180 (разл.)	3,3250
CHX_3	—82,2	—	61	1,498 (при 15°C)	149,5	2,891	210 (возг.)	4,0080
CX_4	—128	1,960 (при —184°C)	76,8	1,595	189,5 (разл.)	3,420	90—100 (возг.)	4,3200

полярностью. Объясняется это значительно бóльшей электроотрицательностью атома галогена по сравнению с углеродом, с которым он связан. Поэтому смещение электронной плотности происходит в сторону атома галогена (—*I*-индуктивный эффект). Такое перераспределение электронной плотности приводит к тому, что на атоме галогена возникает частичный отрицательный заряд (δ—), а на атоме углерода — частичный положительный (δ+):

$$R—\overset{\delta+}{C}H_2—\overset{\delta-}{X}$$

В результате δ-связь C—X становится поляризованной. Именно пониженная электронная плотность на атоме углерода и определяет высокую в отличие от предельных углеводородов реакционную способность галогенопроизводных, которые вступают в реакции нуклеофильного замещения (S_N) и отщепления (E).

В ИК-спектрах полосы валентных колебаний связи C—X находятся в области длин волн 1450—1000 $см^{-1}$ (C—F), 800—600 $см^{-1}$ (C—Cl), 600—500 $см^{-1}$ (C—Br и C—I). В УФ-спектре галогеналкилов полоса поглощения находится в области 150—250 нм.

§ 4. Химические свойства

Реакции нуклеофильного замещения (S_N). Итак, поляризация связи C—X в галогеналкилах способствует замещению галогена X на другие атомы или группы атомов (при действии нуклеофильными реагентами). Реакции нуклеофильного замещения идут исключительно в растворах, так как при этом энергия разрыва связи C—X значительно ниже.

Классическим примером реакции нуклеофильного замещения является превращение галогеналкила в спирт при действии на него водного раствора гидроксида натрия:

$$R—CH_2—X + Na—OH \rightarrow R—CH_2OH + NaX$$

или

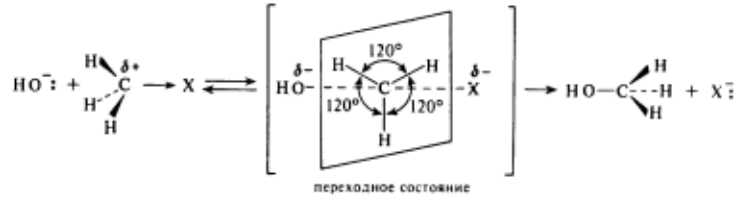
$$R—CH_2X + HO^- : \rightarrow R—CH_2OH + X^- :$$

Здесь атакующий реагент предоставляет свою электронную пару для образования новой связи C—OH, а отщепляющийся галоген (X^-) уходит с той парой электронов, которая осуществляла связь до его замещения.

Скорость такого нуклеофильного замещения зависит от многих факторов: от строения радикала, связанного с галогеном, от природы отщепляющегося галогена, основности нуклеофильного реагента, величины $\delta+$ на атакуемом атоме углерода и природы растворителя.

Экспериментально установлено, что при переходе от первичных к вторичным галогеналкилам скорость реакции замещения с одним и тем же реагентом падает, а начиная с третичных — резко возрастает. Исследование кинетики реакций замещения показало, что они могут протекать по двум различным механизмам (Ингольд, Хьюз).

Замещение атома галогена в первичных и вторичных галогеналкилах можно представить следующим образом:



При атаке атома углерода, несущего частичный положительный заряд (вследствие поляризации связи C—X), реагентом OH^- начинает намечаться образование связи HO—C и одновременное ослабление C—X-связи. Реакция идет через *переходное состояние* (реакционный комплекс), в котором три атома водорода расположены в одной плоскости, перпендикулярной линии связи HO—C—X. При дальнейшем удалении галогена от углеродного атома и переходе его в ион X^- группа OH приближается к атому углерода настолько, что образует с ним обычную ковалентную связь. Весь процесс замещения осуществляется в одну стадию. Рассмотренный механизм реакции называется *бимолекулярным* нуклеофильным за-*

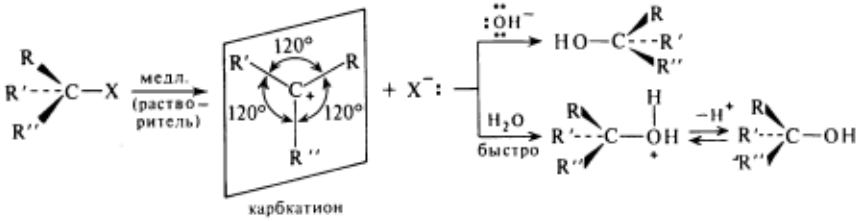
* При определении молекулярности реакции учитываются только те молекулы, в которых в результате реакции нарушается ковалентная связь.

мещением и обозначается S_N2 (Ингольд). Скорость этой реакции пропорциональна концентрации галогеналкила и нуклеофильного реагента:

$$v = k[R{-}X]\ [HO^-]$$

Течение реакции по механизму S_N2 облегчается с увеличением частичного положительного заряда на атакуемом атоме углерода, а также если подход реагента к углеродному атому пространственно не затруднен. Это и наблюдается в случае первичных (и вторичных) галогеналкилов.

Подход реагента к углеродному атому у третичных галогеналкилов пространственно затруднен (из-за объемных заместителей), и реакция нуклеофильного замещения будет протекать по другому механизму:



Такая реакция идет в две стадии. Она начинается с диссоциации галогеналкила на ионы под влиянием молекул растворителя. Скорость этой диссоциации чрезвычайно мала и определяет скорость всей реакции замещения. Образующийся при диссоциации карбониевый ион, имеющий плоское строение, в дальнейшем быстро взаимодействует с реагентом или молекулой растворителя (что более вероятно), образуя конечный продукт замещения, состоящий из равных количеств стереоизомеров (рацемат) (см. гл. VI, § 5). При таком механизме реакции скорость замещения зависит исключительно от концентрации исходного галогеналкила и не зависит от концентрации реагента: $v = k[R{-}X]$. Такой механизм реакции называется *мономолекулярным нуклеофильным замещением* и обозначается символом S_N1. Реакциям с таким механизмом благоприятствуют большая полярность растворителя и устойчивость карбкатиона, которая зависит от участия заместителя (алкильных групп) в распределении положительного заряда за счет $+I$-эффекта этих групп. Чем больше водородных атомов в метильной группе замещено на радикалы [например, в случае трет-бутила $(CH_3)_3C{-}$], тем равномернее распределение этого заряда по всем углеродным атомам карбкатиона и тем более стабилен этот ион.

Следует, однако, отметить, что рассмотренные механизмы реакции замещения являются крайними проявлениями реального процесса. Между ними нет резкой границы. Но при соблюдении определенных условий реакция замещения может идти согласно одному из этих механизмов. Например, можно подобрать такой растворитель, который способствует протеканию реакции по заранее предсказанному механизму.

Приведем некоторые примеры реакций замещения атомов галогена у галогенопроизводных:

$$C_2H_5{-}Cl + NaOH \rightarrow \underset{\text{этиловый спирт}}{C_2H_5{-}OH} + NaCl$$

$$CH_3{-}Br + NaSH \rightarrow \underset{\substack{\text{метантиол}\\(\text{метилмеркаптан})}}{CH_3{-}SH} + NaBr$$

$$CH_3{-}Cl + NaCN \rightarrow \underset{\text{метилцианид}}{CH_3{-}CN} + NaCl$$

$$C_2H_5{-}I + AgNO_2 \rightarrow \underset{\text{нитроэтан}}{C_2H_5{-}NO_2} + AgI$$

$$C_2H_5—Cl + AgOCOCH_3 \rightarrow \underset{\text{этилацетат}}{CH_3—COOC_2H_5} + AgCl$$

$$C_2H_5—Cl + NaOC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5—O—C_2H_5} + NaCl$$

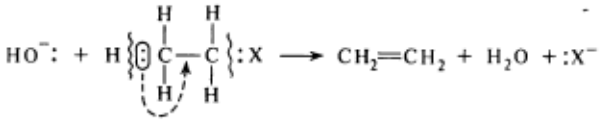
$$CH_3—I + HNH_2 \rightarrow \underset{\text{соль метиламина}}{CH_3—NH_2 \cdot HI}$$

Из этих примеров видно, что реакции замещения позволяют перейти от галогенопроизводных практически ко всем классам органических соединений.

Реакции отщепления (элиминирования*) Е. Очень часто наряду с реакцией нуклеофильного замещения галогена в галогенопроизводных протекает реакция дегидрогалогенирования с образованием олефина. При этом происходит отщепление двух атомов (или групп) от одного и того же вещества без замещения их на другие атомы. Например, при действии на галогеналкил *спиртового* раствора щелочи отщепляется галогеноводород с образованием непредельного соединения:

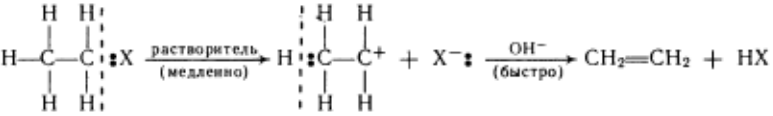
$$CH_3—CH_2X \xrightarrow{OH^- \text{ (спирт. р-р)}} CH_2=CH_2 + HX$$

Как и реакции замещения, реакции отщепления могут протекать по различным механизмам. Так, процесс иногда начинается с атаки нуклеофильным реагентом (щелочью). При этом отделившийся от молекулы галогенопроизводного протон соединяется с реагентом, а отщепляющийся галоген уходит в виде аниона:



Электронная пара, сохранившаяся после отщепления водорода, переходит на связь С—С и образует вторую связь. Реакцию с таким механизмом обозначают символом Е2. Скорость реакции в данном случае зависит как от концентрации галогеналкила, так и от концентрации реагента (как в случае S_N2).

Реакция отщепления может протекать и с промежуточным образованием ионов (например, карбкатиона). В этом случае растворитель способствует отщеплению галогена от галогенопроизводного, а последующее действие щелочи на связь С—Н облегчает отщепление протона:



Последний механизм реакции обозначают как Е1. Скорость реакции в этом случае определяется только концентрацией галогеналкила (как при S_N1).

По склонности к реакциям элиминирования галогеналкилы можно расположить в ряд R—I > R—Br > R—Cl > R—F.

Легкость реакции отщепления определяется также и структурой углеводородного радикала.

---

* От лат. eliminare — устранять, удалять.

Восстановление. При восстановлении галогеналкилов водородом в присутствии катализаторов или водородом в момент выделения происходит образование предельных углеводородов:

$$R—X + H_2 \rightarrow R—H + HX$$

Алкилирование. Галогеналкилы применяются в качестве алкилирующих средств (см. с. 67). Наибольшей активностью при этом обладают иодистые соединения.

Синтез металлорганических соединений (см. гл. IV, § 1—2).

Синтез алканов (синтез Вюрца) (см. гл. I, § 3).

§ 5. Отдельные представители

Бромистый метил (бромметан) CH_3Br — газ, используемый в качестве фумиганта при обработке древесины.

Хлористый метил (хлорметан) CH_3Cl — газ, применяемый в качестве метилирующего агента в органическом синтезе и как хладоагент в холодильных установках.

Хлористый этил (хлорэтан) C_2H_5Cl — легко испаряющаяся жидкость. Используют для получения тетраэтилсвинца (ТЭС), а также в качестве этилирующего агента и в медицине (для местной анестезии). Низшие галогеналкилы применяют для синтеза алкилгалогенсиланов (см. гл. IV, § 8) и катионоактивных ПАВ (см. гл. X, § 3).

ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Молекула галогенопроизводного может содержать два, три и более атомов одного или различных галогенов.

§ 6. Номенклатура и изомерия

Галогенопроизводные, у которых атомы галогена находятся при одном углеродном атоме, называют *геминальными*. Аналогичные производные с атомами галогена при рядом стоящих углеродных атомах называют *вицинальными*:

$CH_3—CHCl_2$	$CH_2Cl—CH_2Cl$
хлористый этилиден	хлористый этилен

Названия полигалогенопроизводных по систематической номенклатуре принципиально не отличаются от названий моногалогенопроизводных. Названия этих соединений часто производят от наз-

ваний радикалов (метилен $CH_2<$, этилен $—CH_2—CH_2—$, этилиден $CH_3—CH<$) и соответствующих галогенов. Например:

CH_2Cl_2 — дихлорметан, хлористый метилен

$CHCl_3$ — трихлорметан, хлороформ

CCl_4 — тетрахлорметан, четыреххлористый углерод

$CH_3—CHCl_2$ — 1,1-дихлорэтан, хлористый этилиден

$CH_2Cl—CH_2Cl$ — 1,2-дихлорэтан, хлористый этилен

$CH_2Br—CH_2—CH_2Br$ — 1,3-дибромпропан, бромистый триметилен

$CCl_3—CCl_3$ — гексахлорэтан

§ 7. Способы получения

Ди- и полигалогенопроизводные можно получать следующими способами.

1. Действием галогенов на насыщенные углеводороды (см. гл. I, § 5).

2. Присоединением галогенов к ненасыщенным углеводородам:

$$CH_3—CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3—CHBr—CH_2Br$$

3. Действием PCl_5 на альдегиды, кетоны и двухатомные спирты:

$$CH_3—C(=O)H + PCl_5 \rightarrow CH_3—CHCl_2 + POCl_3$$

$$CH_3—CO—CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3—CCl_2—CH_3 + POCl_3$$

$$HOCH_2—CH_2OH + 2PCl_5 \rightarrow ClCH_2—CH_2Cl + 2HCl + 2POCl_3$$

4. При пропускании углеводородов через нагретую свыше 200°С трубку с катализатором (CoF_3) можно получать фторуглероды, у которых все атомы водорода замещены на атомы фтора:

$$CH_3—(CH_2)_5—CH_3 + 32CoF_3 \rightarrow CF_3—(CF_2)_5—CF_3 + 16HF + 32CoF_2$$

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

Такие галогеноуглероды обладают чрезвычайно высокой стойкостью к большинству химических реагентов.

Ди- и трифторпроизводные образуются при действии четырехфтористой серы SF_4 на альдегиды, кетоны и кислоты:

$$R_{R'}>C=O \xrightarrow[-SOF_2]{SF_4} R_{R'}>CF_2;\quad R—COOH \xrightarrow{SF_4} R—COF \xrightarrow{SF_4} RCF_3$$

§ 8. Физические и химические свойства

Физические свойства некоторых полигалогенопроизводных приведены в табл. 7. Дигалогенопроизводные предельных углеводородов представляют собой тяжелые масла или твердые кристаллические

вещества, нерастворимые в воде, но растворимые во многих органических растворителях.

В **химическом отношении** полигалогенопроизводные имеют много общего с моноалкилгалогенидами. Вступая, например, в реакции нуклеофильного замещения, вицинальные дигалогенопроизводные образуют при гидролизе двухатомные спирты:

$$R—CHCl—CH_2Cl + 2HOH \rightleftharpoons R—CHOH—CH_2OH + 2HCl$$

Геминальные дигалогенопроизводные в этом случае дают соответствующие альдегиды и кетоны, а тригалогениды — кислоты:

$$CH_3—CHCl_2 + H—OH \rightarrow CH_3—C(=O)—H + 2HCl$$

$$CH_3—CCl_2—CH_3 + H—OH \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + 2HCl$$

$$CH_3—CCl_3 + 2H—OH \rightarrow CH_3—COOH + 3HCl$$

§ 9. Отдельные представители

Хлористый этилен (1,2-дихлорэтан) $CH_2Cl—CH_2Cl$ — бесцветная ядовитая жидкость. Применяется для растворения масел, смол, каучуков и т. д. Используется для производства полисульфидных каучуков (тиоколов), применяющихся в строительстве (см. гл. XV, § 15).

Дифтордихлорметан (фреон-12) CF_2Cl_2 — газ, легко конденсируемой в жидкость. Очень устойчивое соединение; применяется как нетоксичный и некорродирующий хладоагент в холодильниках.

Хлороформ (трихлорметан) $CHCl_3$ — бесцветная жидкость. Применяется как растворитель. Используется в органическом синтезе.

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 — негорючая жидкость. Прекрасный растворитель для жиров, масел и смол. При действии на него пятихлористой сурьмой и HF можно получить дифтордихлорметан CF_2Cl_2 — один из основных хладоагентов — фреон-12:

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} 2HCl + CF_2Cl_2$$

Высшие хлорированные алканы (C_{15}—C_{18} и C_{22}—C_{25}) нашли практическое применение в ряде отраслей промышленности, в том числе и в производстве полимерных материалов, применяемых в строительстве. Они часто используются в качестве пластификаторов при производстве мягких поливинилхлоридных изделий различного назначения (материалы для полов, трубы и шланги, пленки и искусственная кожа и др.). С этой целью применяют жидкие хлоралканы с углеродной цепью, содержащей 15—18 и 23—25 углеродных атомов (содержание хлора соответственно 46—53 и 40—42%). Стоимость поливинилхлоридных изделий при этом снижается без снижения качества. Жидкие хлоралканы, не ухудшая физических свойств, придают полимерам огнестойкие свойства и повышают их

стойкость к действию бензина и других растворителей. Они используются для пропитки тканей, бумаги, брезента, древесины и многих других материалов. Такая обработка придает им не только огнестойкость, но и гидрофобные и погодоустойчивые свойства. Хлорпарафины широко используются и для изготовления химически стойких водо- и огнезащитных красок на основе некоторых полимеров. Все это имеет важное значение для строительной индустрии.

При дегидрохлорировании хлоралканов образуются частично ненасыщенные продукты, способные к полимеризации. Они применяются в качестве синтетических высыхающих масел, не уступающих по свойствам натуральным. На основе таких масел могут быть получены первосортные олифы. Жидкие хлоралканы могут использоваться в деревообрабатывающей промышленности в качестве компонентов для самополирующихся композиций. Они повышают адгезию бумаги к стеклу, алюминию, полиэтилену и др. Применяются они и как смазки.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные непредельных углеводородов могут быть производными ряда этилена и ацетилена.

§ 10. Номенклатура и изомерия

Согласно систематической номенклатуре названия непредельных галогенопроизводных образуют так же, как и для галогеналканов. Однако при этом необходимо указывать цифрой положение не только галогена, но и двойной связи в цепи, отдавая ей предпочтение при нумерации. Можно пользоваться и названиями, образованными из названий радикалов и галогенов (рациональная номенклатура):

$CH_2{=}CHCl$ — хлорэтен, хлористый винил

$CH_2{=}CCl_2$ — 1,1-дихлорэтен, хлористый винилиден

$CHCl{=}CHCl$ — 1,2-дихлорэтен

$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$ — 3-хлорпропен-1, хлористый аллил

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHBr{-}CH_3$ — 4-бромпентен-2

$CCl_2{=}CCl_2$ — тетрахлорэтилен, перхлорэтилен

$CH{\equiv}C{-}I$ — иодэтин, моноиодацетилен

Изомерия непредельных галогенопроизводных зависит от строения углеродной цепи, положения в ней двойной связи и галогена.

§ 11. Способы получения

Непредельные галогенопроизводные можно получать с помощью следующих реакций:

1. $CH_3—CH_2—CHBr_2 + \underset{\text{спиртовой раствор}}{KOH} \rightarrow \underset{\text{1-бромпропен-1}}{CH_3—CH{=}CHBr} + KBr + H_2O$

2. $CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow \underset{\text{хлористый винил}}{CH_2{=}CHCl}$

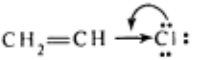
§ 12. Химические свойства

Учитывая положение галогена относительно двойной связи, непредельные галогенопроизводные можно разделить на три группы:

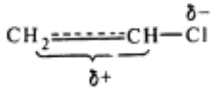
$\underset{\text{I}}{CH_2{=}CH—X}$ $\underset{\text{II}}{CH_2{=}CH—CH_2—X}$ $\underset{\text{III}}{CH_2{=}CH—(CH_2)_n—CH_2—X}$

Взаимное расположение атома галогена и двойной связи определяет подвижность атома галогена и в целом — реакционную способность галогенопроизводного.

В галогенопроизводных (I) атом галогена прочно связан с углеродом и его реакционная способность довольно низкая. Это объясняется взаимовлиянием π-электронной системы двойной связи со свободными электронными парами атома галогена, которые смещаются при этом в сторону двойной связи ($+C$-эффект сопряжения):



В то же время атом галогена за счет индуктивного эффекта ($-I$) оттягивает на себя π-электроны соседней связи. Эти два эффекта действуют в противоположных направлениях, и общее распределение электронной плотности в молекуле хлористого винила отражается мезомерной формулой:



При этом связь между углеродом и галогеном приобретает в известной степени характер двойной связи, ее длина укорачивается (от 0,178 до 0,172 нм). Все это приводит к повышению энергии связи C—X, уменьшению ее поляризации и понижению реакционной способности атома галогена при химических реакциях. Например, труднее протекают реакции элиминирования. В этом случае необходимо присутствие более сильных гидроксидов: вместо этилат-иона применяют амид-ион, т. е. в качестве растворителя используют не спирт, а аммиак. Уменьшается и реакционная способность двойной

связи. Так, реакции электрофильного присоединения идут с некоторым затруднением. Однако присоединение в этом случае идет согласно правилу Марковникова:

$$CH_2{=}CHCl + HCl \rightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

Объясняется это тем, что из двух возможных промежуточных карбкатионов $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ и $\overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ более устойчивым, а значит, и более вероятным будет первый, так как его положительный заряд частично компенсируется сопряжением с галогеном:

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

В соединениях (II) атом галогена отличается исключительной подвижностью и превосходит в этом отношении реакционную способность атомов галогена в галогеналкилах. Такую подвижность связывают с устойчивостью карбкатиона, образованного при отрыве галогена:

$$\underset{\text{хлористый аллил}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow{\text{дисс.}} CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^-$$

Поведение атома галогена в соединениях (III) в химическом отношении ничем не отличается от свойств галогена в галогеналкилах.

Ненасыщенные галогенопроизводные, как и этиленовые углеводороды, могут вступать в реакции присоединения, легко окисляться и т. д. Кроме того, соединения первой группы обладают способностью исключительно легко полимеризоваться, образуя при этом высокомолекулярные вещества, например *полихлорвинил*:

$$n CH_2{=}CH{-}Cl \rightarrow [{-}CH_2{-}CHCl{-}]_n$$

§ 13. Отдельные представители

Тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$ — бесцветный газ. Служит в качестве мономера для получения политетрафторэтилена, или перфторполиэтилена (в СССР — фторопласт-4, в США — тефлон):

$$n CF_2{=}CF_2 \rightarrow [{-}CF_2{-}CF_2{-}]_n$$

Тетрафторэтилен получают пиролизом монохлордифторметана CHF_2Cl при 650°С:

$$2CHF_2Cl \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Политетрафторэтилен можно называть органической «платиной», так как он исключительно устойчив к действию практически всех агрессивных веществ. Его можно эксплуатировать в широком интервале температур: от —60 до +300°С.

Хлористый винил $CH_2{=}CHCl$ — бесцветный газ. Легко полимеризуется с образованием поливинилхлорида.

Хлоропрен (2-хлор-бутадиен-1,3) $CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$ — бесцветная жидкость, легко полимеризующаяся с образованием хлоропренового каучука (см. гл. I, § 19).

Трифторхлорэтилен (1,1,2-трифтор-2-хлорэтен) $CF_2{=}CFCl$ — бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при —27°С. При полимеризации образует политрифторхлорэтилен (фторопласт-3):

$$n CF_2{=}CFCl \rightarrow [{-}CF_2{-}CFCl{-}]_n$$

Сополимер политрифторхлорэтилена с винилиденфторидом обладает хорошими эластическими свойствами и относится к группе фторкаучуков. Политрифторхлорэтилен применяют в качестве антикоррозионного конструкционного материала.

Винилиденфторид (1,1-дифторэтен) $CH_2{=}CF_2$ — бесцветный газ. При полимеризации образуется поливинилиденфторид

$$n CH_2{=}CF_2 \rightarrow [{-}CH_2{-}CF_2{-}]_n$$

который нашел применение в качестве связующего при изготовлении композиций для защитного барьера от интенсивного кратковременного теплового излучения. В течение длительного времени этот полимер устойчив при 150°С и кратковременно — при 260°С. Поливинилиденфторид устойчив к действию УФ-излучения и обладает хорошей атмосфероустойчивостью.

Фтористый винил (фторэтен) $CH_2{=}CHF$ — бесцветный газ, при полимеризации образует поливинилфторид:

$$n CH_2{=}CHF \rightarrow [{-}CH_2{-}CHF{-}]_n$$

Этот полимер обладает прекрасными гидрофобными и антикоррозионными свойствами. Его можно использовать в качестве электроизоляции, для изготовления моющихся комнатных обоев, линолеума, покрытий для автомобилей и т. д. Поливинилфторид применяют для изготовления прочных, устойчивых к атмосферным воздействиям пленок, тканей и покрытий.

ГЛАВА III

Кислородсодержащие алифатические соединения

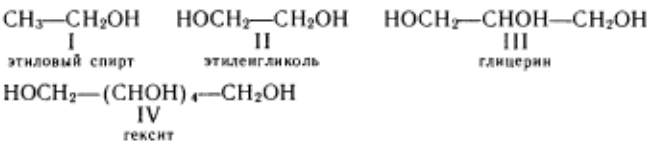
К кислородсодержащим органическим соединениям относят спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры.

СПИРТЫ (АЛКАНОЛЫ)

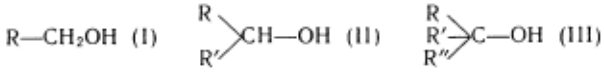
Спирты, или алкоголи, — производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соот-

ветствующее число гидроксильных групп (—OH). Общая формула спиртов R—OH.

Характер алифатического радикала определяет насыщенность или ненасыщенность спиртов, а от числа гидроксильных групп, содержащихся в молекуле спирта, зависит его *атомность*: спирты бывают *одноатомные* (I), *двухатомные* (II), *трехатомные* (III) и *многоатомные* (IV):



В зависимости от характера углеродного атома (первичный, вторичный или третичный), с которым связана гидроксильная группа, различают спирты *первичные* (I), *вторичные* (II) и *третичные* (III):

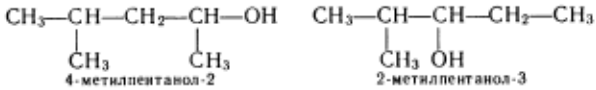


Знакомство с классом спиртов лучше начать с рассмотрения предельных одноатомных спиртов, имеющих общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$.

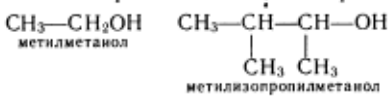
ОДНОАТОМНЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

§ 1. Номенклатура и изомерия

Названия спиртов чаще всего связывают с названиями радикалов, при которых находится гидроксильная группа. По систематической номенклатуре названия одноатомных спиртов составляют из названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением окончания **-ол**. Главная цепь нумеруется с того конца, к которому ближе гидроксильная группа. Например:

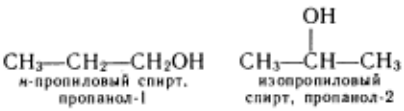


Иногда спирты удобно рассматривать как производные метилового спирта CH_3OH, который называют *метанолом:*

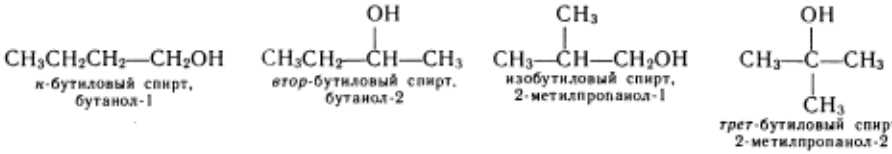


Изомерия. Строение спиртов зависит от строения радикала и положения гидроксильной группы в углеродной цепи. Если для первых двух членов гомологического ряда этого класса — метилового CH_3OH и этилового C_2H_5OH спиртов — изомеров нет, то для сле-

дующего гомолога — пропилового спирта C_3H_7OH — существуют два изомера:



Эти изомеры, имея одинаковое строение углеродной цепи, отличаются только положением в ней гидроксильной группы. У бутилового спирта C_4H_9OH — четыре изомера, которые уже отличаются не только различным расположением гидроксильной группы в цепи, но и ее строением:



Число изомеров у спиртов, как и у галогенопроизводных, быстро растет с увеличением числа углеродных атомов в молекуле: у $C_5H_{11}OH$ 8; у $C_6H_{13}OH$ 17; у $C_7H_{15}OH$ 39; у $C_{10}H_{21}OH$ 507.

§ 2. Способы получения

Предельные одноатомные спирты можно получить следующими способами.

1. Гидролиз моногалогенопроизводных:

$$C_2H_5Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

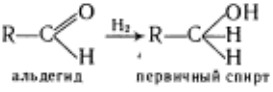
В промышленности этим путем получают смесь амиловых (пентиловых) спиртов:

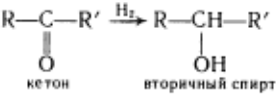
$$C_5H_{11}Cl + NaOH \rightarrow C_5H_{11}OH + NaCl$$

2. Гидратация этиленовых углеводородов. Реакцию часто проводят в присутствии H_2SO_4 (сернокислотный метод) (см. гл. I, § 13):

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{этилсерная кислота}}{CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_3H} \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}CH_2OH + H_2SO_4$$

3. Восстановление альдегидов и кетонов. В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды при восстановлении переходят в первичные спирты, а кетоны — во вторичные:





4. Взаимодействие магнийорганических соединений с карбонилсодержащими (альдегиды и кетоны) соединениями (см. гл. IV, § 2).

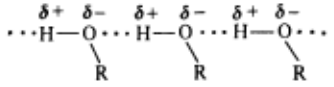
5. Гидролиз (омыление) сложных эфиров (см. гл. III, § 27).

§ 3. Физические свойства

Физические свойства некоторых одноатомных спиртов приведены в табл. 8.

Предельные одноатомные спирты от C_1 до C_{12} — жидкости. Высшие спирты от C_{13} до C_{20} — мазеобразные вещества, от C_{21} и выше — твердые тела. Все спирты легче воды (плотность ниже единицы). Низшие спирты имеют специфический (алкогольный) запах, спирты с C_4 и C_5 обладают сладковатым удушливым запахом, а от C_6 до C_{11} — неприятным запахом. Высшие спирты запаха не имеют. Температура кипения спиртов нормального строения повышается с увеличением молекулярной массы. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с изостроением.

Температура кипения спиртов выше, чем галогеналкилов и углеводородов с тем же числом углеродных атомов. Это свойство, характерное для всех гидроксилсодержащих веществ, объясняется тем, что молекулы спирта, как и воды, являются *ассоциированными* жидкостями за счет возникновения между молекулами *водородных* связей:



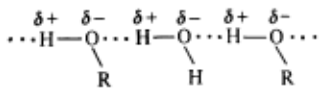
Водородная связь оказывает большое влияние на физические свойства спиртов. Именно легкостью осуществления ассоциации мо-

Таблица 8. **Физические свойства некоторых одноатомных спиртов**

Спирт	Формула	$t_{кип}$ °C	$t_{пл.}$ °C	d_4^{20}
Метиловый (метанол)	CH_3OH	64,7	−97,8	0,7930
Этиловый (этанол)	C_2H_5OH	78,3	−117,3	0,7900
Пропиловый (пропанол-1)	$н$-C_3H_7OH	97,2	−127	0,8040
Изопропиловый (пропанол-2)	$CH_3CH(OH)CH_3$	82,2	−88	0,7850
Бутиловый (бутанол-1)	$н$-C_4H_9OH	117,7	−79,9	0,8090
втор-Бутиловый (бутанол-2)	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	100	−89	0,8080
Изобутиловый (2-метилпропанол-1)	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	108,4	−108	0,8010
трет-Бутиловый (2-метилпропанол-2)	$(CH_3)_3COH$	83	+25	0,7880
Амиловый (пентанол-1)	$C_5H_{11}OH$	138	−78,5	0,8140
Гексиловый (гексанол-1)	$C_6H_{13}OH$	157,2	−51,6	0,8190
Гептиловый (гептанол-1)	$C_7H_{15}OH$	176,3	−34,1	0,8220
Октиловый (октанол-1)	$C_8H_{17}OH$	195	−16,3	0,8240
Нониловый (нонанол-1)	$C_9H_{19}OH$	213,5	−5,0	0,8270
Децилоый (деканол-1)	$C_{10}H_{21}OH$	231,0	+6,0	0,8290

лекулами первичных спиртов и спиртов нормального строения объясняется их высокая температура кипения.

При растворении спиртов в воде возникает Н-связь между молекулами спирта и воды:



При этом происходит выделение энергии и уменьшение общего объема; например, при смешивании 52 объемов спирта с 48 объемами воды получают не 100 объемов водно-спиртового раствора, а 96,3.

В воде хорошо растворяются метиловый, этиловый и пропиловый спирты. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов падает.

В ИК-спектрах валентные колебания неассоциированных (свободных) гидроксильных групп лежат в области 3670—3580 $см^{-1}$. Участие этих групп в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется интенсивными полосами в области меньших частот (3550—3450 $см^{-1}$). Внутримолекулярная водородная связь проявляется в виде широкой полосы в области 3200—2500 $см^{-1}$.

В УФ-области спектра спирты поглощают при 150—200 нм.

Спирты имеют нелинейное строение с углом С—О—Н, равным 110°25′.

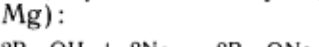
§ 4. Химические свойства

Химические свойства спиртов определяются реакционноспособной гидроксильной группой и строением связанного с ней радикала. Реакции, идущие с участием гидроксильной группы, могут протекать с разрывом связи О—Н (429 кДж/моль) или С—ОН (360 кДж/моль).

Реакции гидроксильного водорода. *Образование алкоголятов.* Спирты — практически нейтральные вещества. Однако атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен вступать в реакции замещения. Такая подвижность определяется, в первую очередь, влиянием атома кислорода. Кислород, как более электроотрицательный элемент, оттягивая электронную плотность в свою сторону, способствует поляризации связи О—Н:



В результате происходит замещение атома водорода на щелочные или, при соответствующих условиях, на другие металлы (Ca, Al, Mg):



Такие металлические производные спиртов называются *алкоголятами* или *алкоксидами* (например, метилат натрия CH_3ONa, этилат

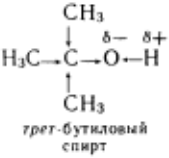
натрия C_2H_5ONa или соответственно метоксид и этоксид натрия). В реакциях образования алкоголятов спирты выступают как слабые кислоты.

Алкоголяты — твердые вещества, легко подвергающиеся гидролизу:

$$C_2H_5—ONa + H—OH \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

Алкоголяты щелочных металлов обладают более сильными основными свойствами, чем гидроксиды натрия или калия.

Спирты по сравнению с водой обладают меньшей кислотностью (см. с. 139). Так, K_a воды $= 10^{-16}$, а спиртов 10^{-18}*. Еще более слабо выражена кислотность у вторичных и особенно у третичных спиртов (за счет влияния трех радикалов):



трет-бутиловый спирт

Таким образом, по способности отщепления водорода в виде протона спирты можно расположить в такой ряд: $CH_3OH >$ первичные $>$ вторичные $>$ третичные.

Если же ввести в радикал электроноакцепторные группы или атомы, то кислотные свойства спиртов значительно усиливаются. Например, спирт $(CF_3)_3C—OH$ за счет электроноотгягивающего действия атомов фтора становится настолько кислым соединением, что способен даже вытеснять угольную кислоту из ее солей. В этом случае сказывается индуктивное влияние атомов галогена на поведение водородного атома в гидроксильной группе (через систему атомов C←C←O).

Сравнение относительной кислотности уже изученных классов органических веществ позволяет расположить их таким образом:

$$H_2O > R—OH > CH{\equiv}CH > NH_3 > CH_2{=}CH_2 > R—H$$

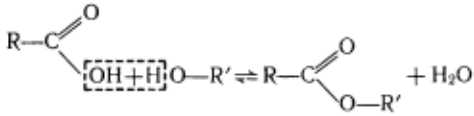
Образование простых эфиров. Взаимодействием алкоголятов с галогеналкилами можно получать простые эфиры:

$$C_2H_5—O\boxed{Na + I}—C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5—O—C_2H_5} + NaI$$

Подробно о простых эфирах см. гл. III, § 26.

Образование сложных эфиров (реакция этерификации). Сложные эфиры можно рассматривать как продукты замещения водородного атома в гидроксильной группе на остаток карбоновой кислоты — *ацил* $R—C{=}O$:

* Более «кислым» спиртом в ряду одноатомных предельных спиртов является метиловый спирт (метанол); его $K_a \approx 10^{-17}$.



Реакции гидроксила. *Замещение гидроксильной группы на галоген* (образование галогенопроизводных):

$$C_2H_5—OH + HBr \rightleftharpoons C_2H_5—Br + H_2O$$

Равновесие этой обратимой реакции можно сдвинуть вправо, если ее проводить в присутствии водоотнимающих средств (например, концентрированной серной кислоты).

По нуклеофильности атакующие галогены можно расположить в ряд:

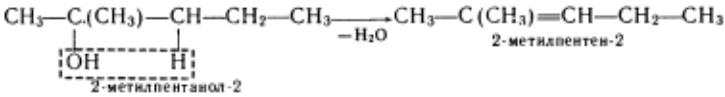
$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

Замещение гидроксильной группы на галоген происходит при взаимодействии спиртов с PCl_5 или $SOCl_2$ (см. гл. II, § 2).

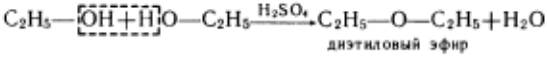
Дегидратация спиртов. Реакция внутримолекулярной дегидратации (в присутствии кислот) приводит к образованию этиленовых углеводородов (см. гл. I, § 11):

$$CH_3—CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

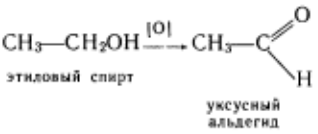
Как уже говорилось, при этом легче дегидратируются третичные, затем вторичные и, наконец, первичные спирты:

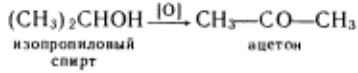


Реакция межмолекулярной дегидратации ведет к получению простых эфиров:



Реакции окисления. При окислении спиртов (окислители — хромовая смесь или $KMnO_4 + H_2SO_4$) образуются различные продукты. Первичные спирты при этом переходят в альдегиды, а вторичные — в кетоны:





Третичные спирты наиболее стойки к действию окислителей. Углеродный атом, связанный с гидроксилом, у третичных спиртов

не содержит ни одного водородного атома $\left(\rangle C—OH\right)$, поэтому при их окислении (под действием энергичных окислителей или высокой температуры) происходит разрушение молекулы с образованием смеси кислот. Продукты окисления спиртов позволяют судить о строении последних.

§ 5. Отдельные представители

Метиловый спирт (метанол, или древесный спирт) CH_3OH — прозрачная жидкость со специфическим запахом, напоминающим этиловый спирт. Его получают из смеси оксида углерода и водорода в присутствии катализатора при высокой температуре:

$$CO+2H_2 \xrightarrow{CuO} CH_3OH$$

Раньше древесный спирт получали исключительно сухой перегонкой древесины (отсюда и его название).

Метиловый спирт широко применяется в промышленности для производства формальдегида, полимерных материалов, в качестве растворителей для лаков, политур, красителей. Используют его и как метилирующий агент (для введения в различные органические вещества метильной группы — CH_3). Используя высококремнеземистые цеолиты (катализатор), можно из метанола получать углеводороды, являющиеся основными компонентами бензинов с высоким октановым числом (92—100).

При использовании метилового спирта необходимо помнить, что он очень **ядовит.** Несколько граммов этого спирта, попавшего в организм, приводят к слепоте, а несколько бóльшее количество — к смертельному исходу. В связи с этим этот спирт для технических нужд идет под обязательным названием «Метанол-яд».

Этиловый спирт (этанол) C_2H_5OH — бесцветная жидкость. Горит слабосветящимся пламенем. С водой смешивается во всех отношениях. Спирт с содержанием воды 4—4,5% называется *ректификатом,* а спирт, содержащий только доли процента воды, называется *абсолютным спиртом.* Такой спирт получают химической обработкой в присутствии водоотнимающих средств (CaO, безводного купороса $CuSO_4$ и др.).

Этиловый спирт — многотоннажный продукт химической промышленности. Получать его можно различными способами. Один из них — *спиртовое брожение* сахаристых веществ, например глюкозы в присутствии дрожжей. Глюкоза же образуется при гидролизе крахмала под действием фермента *диастазы* (биологического катализатора):

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2$$

Спирт, полученный этим методом, называется *пищевым* или *винным* спиртом. Можно получать этиловый спирт и брожением глюкозы, которую получают гидролизом целлюлозы (см. с. 237). Такой спирт

называют *гидролизным*. Гидролизный метод очень выгоден: он позволяет экономить большое количество пищевого сырья (зерна, картофеля и т. д.). Однако гидролизный спирт содержит определенное количество нежелательных примесей (в том числе и небольшое количество метанола), поэтому применяется он в основном для технических целей.

Хорошо отлаженным методом получения этилового спирта является синтетический способ — *сернокислотная, или каталитическая, гидратация этилена:*

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2OH$$

Этиловый спирт можно получить из метанола, если его насыщать синтез-газом ($CO+H_2$) в присутствии кобальтового катализатора:

$$CH_3OH+CO+2H_2 \xrightarrow{Co} C_2H_5OH+H_2O$$

Трудно назвать область народного хозяйства, где бы не применялся этиловый спирт. Прежде всего он используется в химической промышленности — в производстве уксусной кислоты, красителей, синтетического каучука, фотопленки, пороха, пластмасс и т. д. Кроме того, этот спирт является прекрасным растворителем. Применяется этиловый спирт в медицинской и пищевой промышленности, в парфюмерии.

Изопропиловый спирт (пропанол-2) $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$ — жидкость со специфическим запахом. Получается гидратацией пропилена.

§ 6. Высшие жирные спирты (ВЖС)

К высшим жирным (алифатическим) спиртам относятся такие, которые в радикале содержат свыше десяти углеродных атомов. В свободном состоянии они практически не встречаются, а распространены в природе в основном в виде сложных эфиров органических кислот — в восках, кашалотовом жире и жиропоте овечьей шерсти (шерстяной жир).

Высшие жирные спирты (ВЖС) получают омылением восков водным раствором гидроксида натрия при кипячении; восстановлением высших жирных кислот (ВЖК) в присутствии катализатора (Cu—Cr) при нагревании и давлении:

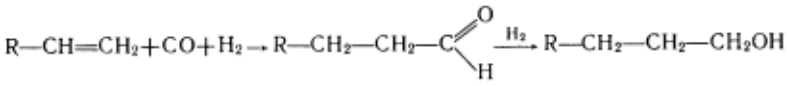
$$R{-}COOH+2H_2 \xrightarrow{кат.} R{-}CH_2OH+H_2O$$

а также гидрированием эфиров жирных кислот (C_{10}—C_{20}):

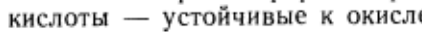
$$R{-}COOC_4H_9+2H_2 \xrightarrow{Cu-Zn} R{-}CH_2OH+C_4H_9OH$$

Широко используется *оксо-синтез* (синтетический способ), при

котором из олефинов получают альдегиды, а затем гидрированием их переводят в спирты:



ВЖС можно синтезировать, используя металлорганические соединения, например триэтилалюминий (см. гл. IV, § 3). Однако наиболее экономически выгодным считается непосредственное окисление алканов (см. гл. I, § 5). При этом образуется сложная смесь промежуточных и конечных продуктов и прежде всего ВЖК и спирты (C_8—C_{25}). Но высокая реакционная способность спиртов (гидроксильная группа окисляется в десятки раз быстрее, чем метиленовая группа в молекуле предельного углеводорода) намного снижает возможность получения их в качестве основного продукта. Чтобы предотвратить дальнейшее окисление спиртов до карбоновых кислот, предложено (А. Н. Башкиров) переводить их по мере образования в борные эфиры. Образовавшиеся сложные эфиры борной кислоты — устойчивые к окислению продукты:



Борные эфиры затем разлагают водой; борную кислоту возвращают в производство, а спирты перегоняют. Чтобы уменьшить скорость окисления спиртов, применяют азотно-кислородную смесь (3—4% кислорода). На основе этого метода в 1959 г. в г. Шебекино (Белгородская область) был введен в эксплуатацию первый в мире крупнейший химический комбинат, на котором налажено производство синтетических моющих средств.

Следует подчеркнуть, что ВЖС, полученные прямым окислением парафинов, в несколько раз дешевле спиртов, полученных из кашалотового жира или растительных масел.

По химическим свойствам ВЖС практически не отличаются от низкомолекулярных спиртов. Правда, на их поведение оказывает влияние длинный углеводородный радикал, связанный с гидроксилом. Поэтому, например, ВЖС с металлическим натрием реагируют медленно, а для увеличения скорости реакции необходимо тщательное дробление металла. Полученные алкоголяты могут быть в виде раствора, взвеси и даже сухого порошка. ВЖС легче окисляются, чем низкомолекулярные спирты. Так, они уже начинают окисляться при стоянии на воздухе, особенно на свету.

Важнейшими из природных ВЖС являются *гераниол* (главная составная часть розового масла) $C_{10}H_{17}OH$, *лауриловый спирт* $C_{12}H_{25}OH$, *цетиловый спирт** $C_{16}H_{33}OH$, *олеиловый спирт* $C_{18}H_{35}OH$, *стеариловый спирт* $C_{18}H_{37}OH$, *цериловый спирт* $C_{26}H_{53}OH$, *мирициловый спирт* $C_{31}H_{63}OH$. Последние два спирта (особенно мерициловый) входят в состав пчелиного воска.

---

* От греч. kētos — кит. Выделяется из *спермацета*, добываемого из черепных полостей кашалота.

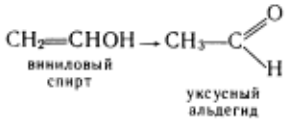
Высшие жирные спирты применяются во многих отраслях промышленности (горнорудной, текстильной, кожевенной, парфюмерной и др.). ВЖС служат сырьем для производства многочисленных продуктов промышленного и бытового назначения. Важнейшее из них — пластификаторы (C_{16}—C_{18}), пеногасители (C_6—C_{18}), вещества для предотвращения испарения воды (например, из водоемов) (C_{10}—C_{20}), ускорители вулканизации (C_{14}—C_{20}), медицинские препараты (C_{18}—C_{20}), добавки к текстильным препаратам (C_{12}—C_{20}), смазочные масла, гидравлические жидкости, парфюмерно-косметическая продукция (C_8, C_{12}—C_{18}), растворители (C_6—C_{10}, C_{16}—C_{18}), антикоррозионные смазки (C_{16}—C_{20}), экстрагенты, продукты для получения высших жирных аминов (C_{10}—C_{18}). Но в основном ВЖС (главным образом, линейного строения) применяются для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) — *алкилсульфатов,* являющихся главной составной частью синтетических моющих веществ (см. гл. X, § 2).

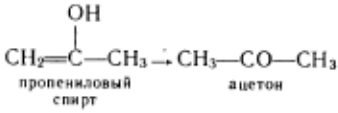
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

§ 7. Общие свойства. Отдельные представители

Если гидроксильная группа в молекуле спирта связана с непредельным радикалом, то такой спирт будет непредельным, или ненасыщенным. Однако спирты, содержащие кратную связь, могут иметь различное строение. В одном случае гидроксильная группа может находиться непосредственно при углеродном атоме с двойной связью, в другом — при углероде, не связанном двойной связью.

Простейшим представителем этиленовых спиртов первого типа является *виниловый спирт* (радикал $CH_2{=}CH-$ — винил), или *этенол* $CH_2{=}CH{-}OH$. Однако этиленовые спирты неустойчивы и в свободном состоянии обычно не встречаются. Образовавшись, они сразу же изомеризуются в более устойчивые соединения — альдегиды или кетоны — *правило А. П. Эльтекова:*





Виниловые спирты можно рассматривать как енольные формы альдегидов или кетонов (сочетание суффиксов **-ен**, обозначающего двойную связь, и **-ол** — спиртовую группу). Поскольку эти формы менее устойчивы, то они стремятся перейти в более стабильную — кетонную форму.

Если же заменить активный гидроксильный водород на алкильный радикал или кислотный остаток (ацил), то образовавшиеся простые или сложные эфиры таких непредельных спиртов — довольно устойчивые соединения:

$CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$ — винилэтиловый эфир; $CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$ — винилацетат

Эти эфиры можно получать взаимодействием ацетилена со спиртами или карбоновыми кислотами. Виниловые эфиры (особенно винилацетат) — устойчивые вещества. Их используют в качестве мономеров, так как они легко полимеризуются с образованием полимеров, например *поливинилацетата:*

$$n\,CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow \left[-CH_2-CH(OCOCH_3)-\right]_n$$

Образовавшийся полимер легко превращается в *поливиниловый спирт* — устойчивый полимерный продукт:

$$\left[-CH_2-CH(OCOCH_3)-\right]_n \xrightarrow[\text{(спиртовой раствор)}]{HCl} \left[-CH_2-CH(OH)-\right]_n + n\,CH_3COOH$$

поливинилацетат — поливиниловый спирт

Поливинилацетат и поливиниловый спирт широко применяются в различных областях народного хозяйства, в том числе и в строительстве.

Непредельный спирт с гидроксильной группой при углероде с обычной связью — *аллиловый спирт* $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (радикал $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ — аллил) — продукт устойчивый. Его химические свойства определяются наличием гидроксильной группы и двойной связи. Аллиловый спирт обычно получают из пропилена через хлористый аллил:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[500°C]{Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[150°C]{NaOH\ (5\%)} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + NaCl$$

хлористый аллил — аллиловый спирт

Его используют для синтеза глицерина, акролеина и акриловой кислоты; можно применять в качестве добавки для замедления схватывания бетонной смеси.

Существуют ненасыщенные спирты с тройной связью — производные ацетилена. Например, *пропаргиловый спирт,* или *пропинол* $CH{\equiv}C{-}CH_2OH$, получают при конденсации ацетилена с формальдегидом:

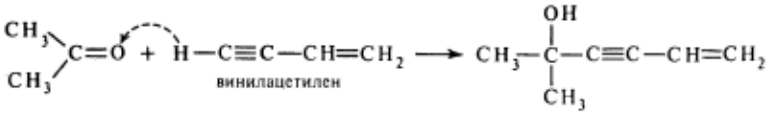
$$CH{\equiv}CH + CH_2O \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH_2OH$$

пропаргиловый спирт

Он проявляет свойства как ацетилена, так и первичного спирта.

Еще более непредельный спирт, который содержит одновременно тройную и двойную связи, — *диметилвинилацетиленилметанол.* Этот третичный спирт образу-

ется из винилацетилена и ацетона в присутствии порошкообразного гидроксида калия:



Полимеризацией этого спирта И. Н. Назаров получил универсальный *клей*, способный прочно склеивать дерево, кирпич, металлы, стекло, керамику и др.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

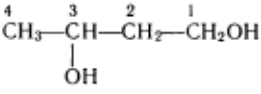
§ 8. Двухатомные спирты (гликоли, или алкандиолы)

Гликоли — спирты с двумя гидроксильными группами при разных углеродных атомах. Общая формула таких спиртов $C_nH_{2n}(OH)_2$.

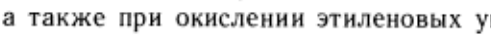
Изомерия двухатомных спиртов зависит от строения углеродной цепи и расположения в ней двух гидроксильных групп:



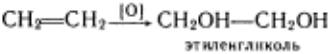
Названия этих спиртов по рациональной номенклатуре производят от названий соответствующих этиленовых углеводородов с добавлением слова «гликоль». По систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют суффикс **-диол,** а цифрами указывают место гидроксила в главной цепи:



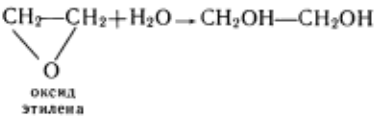
Для **получения** гликолей можно применять те же способы, что и для одноатомных спиртов. Например, они образуются при гидролизе дигалогенопроизводных:



а также при окислении этиленовых углеводородов:



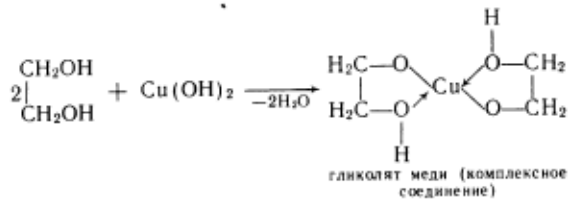
Этиленгликоль можно получить гидратацией оксида этилена:



Простейшим представителем двухатомных спиртов является *этиленгликоль* или просто *гликоль*.

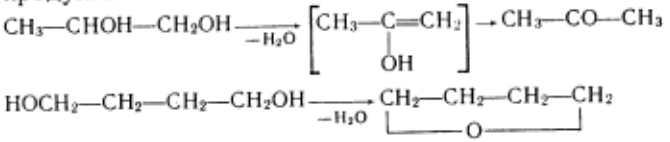
Химические реакции гликолей затрагивают одну или две гидроксильные группы.

Образование гликолятов. В отличие от одноатомных спиртов двухатомные легко вступают во взаимодействие не только со щелочными металлами, но и с гидроксидами тяжелых металлов:

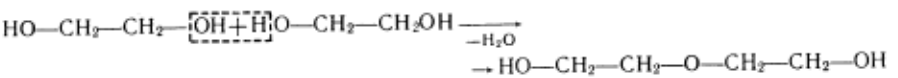


гликолят меди (комплексное соединение)

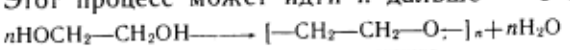
Образование продуктов дегидратации. Отщепление воды от гликолей может иметь внутримолекулярный и межмолекулярный характер. Это зависит от условий реакции. Например, при внутримолекулярной дегидратации могут образоваться такие продукты:



Межмолекулярная дегидратация протекает следующим образом:

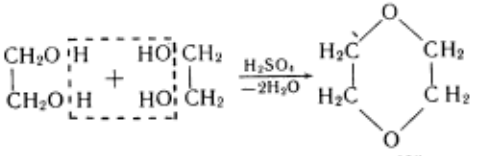


Этот процесс может идти и дальше — с образованием полимера:



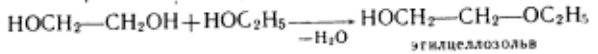
полиэтиленоксид

При межмолекулярной дегидратации образуется циклический продукт — *диоксан:*

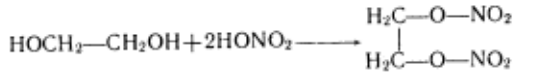


диоксан

Образование простых и сложных эфиров:



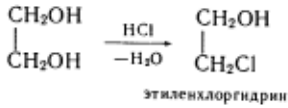
этилцеллозольв



динитрат этиленгликоля

Этиленгликоль с двухосновными кислотами образует высокомолекулярные соединения. Например, из этиленгликоля и терефталевой кислоты получают полимер, используемый для производства ценного волокна — *лавсана.*

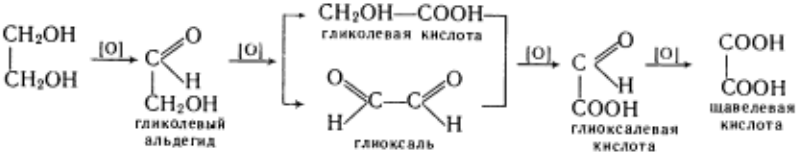
Замена гидроксильных групп на галоген:



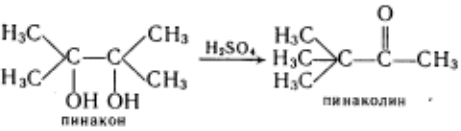
этиленхлоргидрин

Действуя на этиленгликоль PCl_5 или $SOCl_2$, можно заменить на галогены два гидроксила и получить вицинальное дигалогенопроизводное.

Окисление. При окислении этиленгликоль образует ряд продуктов:



Пинаколиновая перегруппировка. Двухатомный третичный спирт — *пинакон* (2,3-диметилбутандиол-2,3) в присутствии серной кислоты способен перегруппировываться в кетон — *пинаколин:*



пинакон
пинаколин

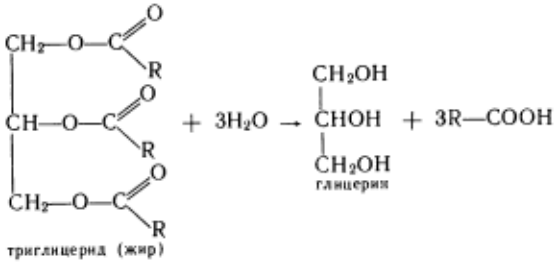
§ 9. Трехатомные спирты (алкантриолы)

Эти спирты содержат три гидроксильные группы при разных углеродных атомах. Их общая формула $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. Простейшим представителем трехатомных спиртов является *глицерин* (пропантриол-1, 2, 3) $HOCH_2—CHOH—CH_2OH$.

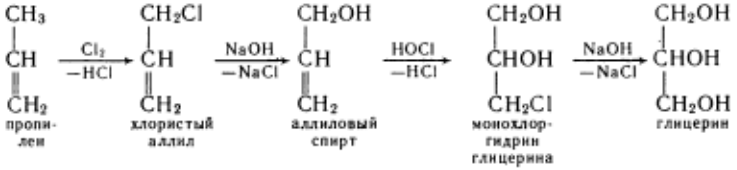
Изомерия трехатомных спиртов, как и гликолей, зависит от строения цепи и положения в ней трех гидроксильных групп.

Называя эти спирты по систематической номенклатуре, следует к названиям предельных углеводородов добавлять суффикс **-триол.**

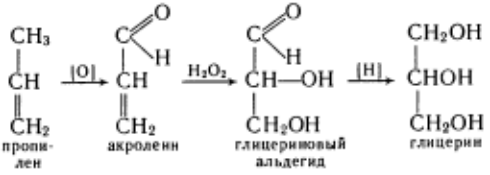
Получают глицерин омылением растительных или животных жиров в присутствии щелочных или кислых катализаторов:



или из пропилена (Вильямс, 1947):

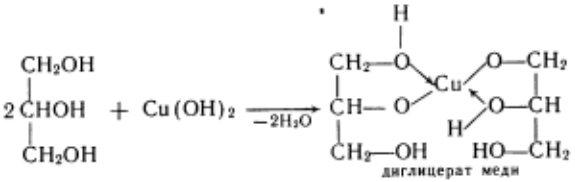


Процесс получения глицерина можно свести к окислению пропилена в присутствии катализатора (Cu_2O) при высокой температуре:

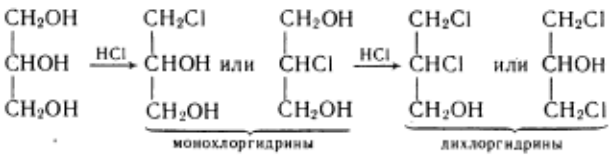


В **химическом отношении** глицерин во многом напоминает этиленгликоль.

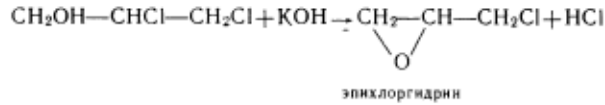
Образование глицератов. Глицерин, как и гликоли, образует металлические производные со щелочными металлами и с гидроксидами тяжелых металлов:



Замена гидроксильных групп на галогены. При взаимодействии глицерина с хлороводородом могут образовываться моно- и дихлоргидрины:



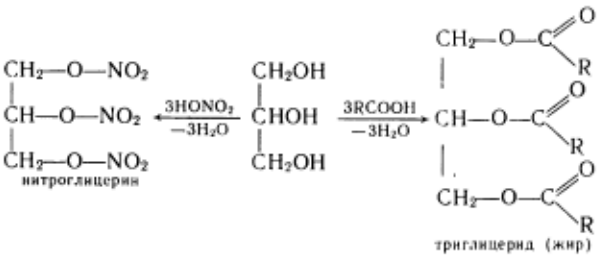
Действуя на дихлоргидрины гидроксидом калия, получают *эпихлоргидрин:*



Эпихлоргидрин является исходным продуктом для получения эпоксидных полимеров (см. гл. XIV, § 8).

Продукт конденсации эпихлоргидрина с алкиленполиамином или полиалкиленполиамином может вводиться в строительный материал для предотвращения или снижения выцветов на бетоне, строительном растворе, кирпичной кладке, асбестоцементе и др.

Образование сложных эфиров. Органические и минеральные кислоты с глицерином дают сложные эфиры:



Нитроглицерин* — маслянистая жидкость, обладающая огромной взрывной силой. Взрыв может произойти даже от малейшего толчка или нагревания. Для практического применения нитроглицерина (с целью повышения безопасности при работе с ним) его переводят в *динамит,* пропитывая нитроглицерином инфузорную землю или древесную муку. В виде 1%-ного спиртового раствора нитроглицерин применяется в медицине в качестве сосудорасширяющего действия.

Окисление. При окислении глицерина образуются различные продукты: глицериновый альдегид $CH_2OH—CHOH—CHO$, дигидроксиацетон $HOCH_2—CO—CH_2OH$, щавелевая кислота $HOOC—COOH$ и др.

---

* Нитроглицерин — тривиальное название. Правильно его называть *тринитрат глицерина* (сложный эфир азотной кислоты и глицерина).

§ 10. Отдельные представители многоатомных спиртов

Этиленгликоль (этандиол) $CH_2OH—CH_2OH$ — бесцветная вязкая жидкость, растворимая в воде и многих органических растворителях (спирте, ацетоне и др.). Этиленгликоль обладает более кислыми свойствами, чем этиловый спирт. Широко используется в химической промышленности. Водные растворы этиленгликоля применяются в качестве *антифризов* (незамерзающих при низкой температуре жидкостей) для охлаждения автомобильных двигателей в зимний период. Например, 50%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает только при —34°С.

Глицерин (пропантриол-1, 2, 3) $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ — вязкая гигроскопическая нетоксичная жидкость (кипит при 290°С с разложением), сладковатая на вкус. Смешивается с водой во всех отношениях. Используется для производства взрывчатых веществ, для изготовления антифризов и полиэфирных полимеров (см. гл. XIV, § 9). Применяется также в парфюмерии, кожевенной, текстильной и пищевой промышленности.

На основе многоатомных спиртов и их производных (этиленгликоль, глицерин, этиленхлоргидрин, монохлоргидрин и др.) и оксидов некоторых металлов (свинца, кальция и др.) можно получать безобжиговые цементы. Прочность некоторых из них довольно значительна.

АЛЬДЕГИДЫ (АЛКАНАЛИ) И КЕТОНЫ (АЛКАНОНЫ)

Альдегиды и кетоны — производные углеводородов, в которых содержится одна или более карбонильных групп $>C=O$. Карбонильная группа иногда называется *оксогруппой,* поэтому эти соединения часто называют *оксосоединениями.*

Если карбонильная группа связана с одним радикалом и водородом, то такие соединения называются *альдегидами.* Исключение составляет муравьиный альдегид (формальдегид) $H—C(=O)H$, у которого карбонильная группа связана с двумя водородами. Общая формула альдегидов $R—C(=O)H$.

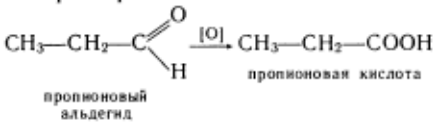
Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя одинаковыми или разными радикалами, называются *кетонами,* общая формула которых R—CO—R′. Поэтому группу $>C=O$ называют еще и *кетогруппой.*

В зависимости от характера радикалов, связанных с карбонильной группой, альдегиды и кетоны могут быть насыщенными и ненасыщенными.

По своей природе альдегиды и кетоны имеют много общего, что проявляется в их химических свойствах. Поэтому рассматривать эти соединения удобно вместе, сопоставляя и подчеркивая сходство и различие между ними.

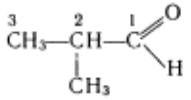
§ 11. Номенклатура и изомерия предельных альдегидов и кетонов

Названия альдегидов по тривиальной номенклатуре обычно производят от названий кислот, в которые они переходят при окислении. Например:



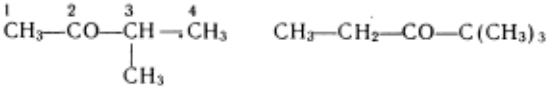
пропионовый альдегид — пропионовая кислота

Согласно систематической номенклатуре названия альдегидов строят так: к названиям соответствующих алканов добавляют суффикс **-аль,** а нумерацию начинают от альдегидной группы. Иногда для удобства образования названий альдегидов с радикалами сложного строения (изостроения) их рассматривают как производные уксусного альдегида, например:



диметилуксусный альдегид, 2-метилпропаналь

При названии кетонов используют как рациональную, так и систематическую номенклатуру. По рациональной номенклатуре вначале называют радикалы, связанные с карбонильной группой, а затем добавляют слово «кетон». По систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют суффикс **-он** с указанием места карбонильной группы. При этом нумерацию начинают от ближайшего к карбонилу конца цепи:

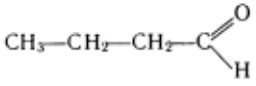


метилизопропилкетон, 3-метилбутанон-2 — этил-*трет*-бутилкетон, 2,2-диметилпентанон-3

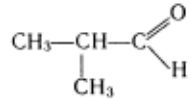
Некоторые кетоны имеют тривиальные названия; например, диметилкетон (пропанон) $CH_3—CO—CH_3$ называют *ацетоном*.

Изомерия альдегидов и кетонов обусловлена строением углеводородных радикалов, связанных с карбонильной группой, а в случае

кетонов — еще и положением этой группы в углеродной цепи. Изомерия у альдегидов начинается с четвертого члена гомологического ряда:

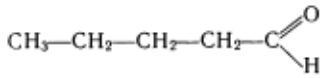


н-масляный альдегид, бутаналь

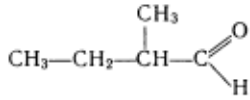


изомасляный альдегид, 2-метилпропаналь

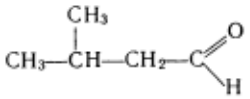
Из этих двух изомеров один — нормального строения, другой — изостроения. У валерианового альдегида (с пятью углеродными атомами) четыре изомера: один с нормальным, три остальные с разветвленным строением цепи:



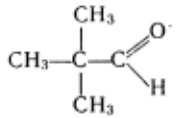
валериановый альдегид, пентаналь



метилэтилуксусный альдегид, 2-метилбутаналь

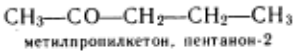


изовалериановый альдегид, 3-метилбутаналь

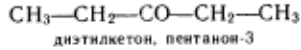


триметилуксусный альдегид, 2,2-диметилпропаналь

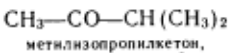
Изомерия кетонов начинается с соединений, содержащих пять углеродных атомов:



метилпропилкетон, пентанон-2



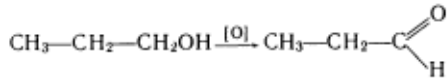
диэтилкетон, пентанон-3



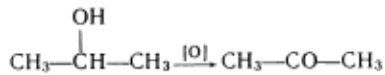
метилизопропилкетон, 3-метилбутанон-2

§ 12. Способы получения

1. Окисление (дегидрирование) спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных — кетоны:

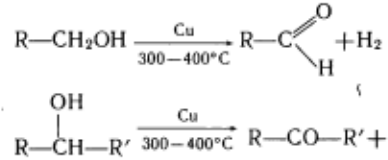


пропиловый спирт — пропионовый альдегид



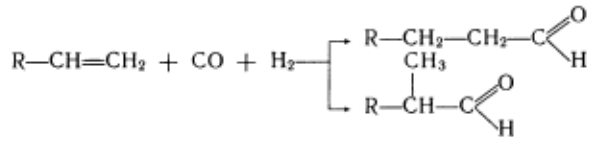
изопропиловый спирт — ацетон

Окисление можно проводить в жидкой и газовой фазах. В первом случае в качестве окислителей используют хромовую смесь или растворы перманганата калия. Во втором — кислород воздуха и катализатор, а процесс проводят при повышенной температуре:



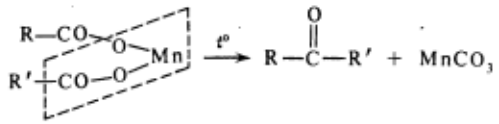
Этот способ получения объясняет саму суть названия «альдегид». Альдегид — это продукт дегидрирования спирта (от лат. **al**cohol **dehyd**rogenatus — спирт, от которого «отняли» водород).

2. Оксо-синтез — прямое присоединение CO и H_2 к олефинам:



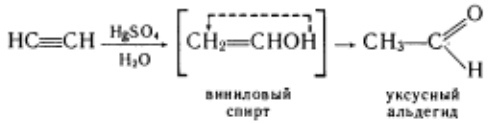
Так получают альдегиды в промышленности. Реакцию проводят при нагревании (100—200°C) и давлении (до 19,6 МПа) в присутствии катализатора ($Co+ThO_2+MgO$).

3. Получение из кислот. При пропускании смеси карбоновых кислот над катализатором (MnO_2 или ThO_2) при высокой температуре образуются их соли, которые затем подвергаются пиролизу:

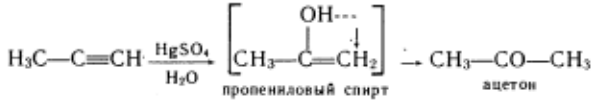


Характер образовавшихся продуктов зависит от строения радикалов кислот. При одинаковых радикалах образуются симметричные кетоны, при разных радикалах — несимметричные. Если одна из взятых кислот муравьиная (R=H), то получаются альдегиды.

4. Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция М. Г. Кучерова). При гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид:

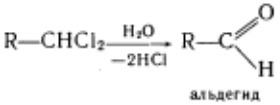


При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:



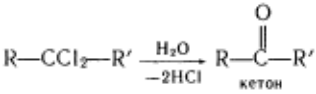
Реакции протекают через промежуточное образование неустойчивых непредельных спиртов.

5. Гидролиз дигалогенопроизводных. При гидролизе геминальных дигалогенопроизводных с галогенами у последнего углеродного атома можно получить альдегиды:



альдегид

Если два галогена находятся у одного из средних атомов углерода, то гидролиз таких дигалогенопроизводных приводит к образованию кетонов:



кетон

Существуют и другие способы получения альдегидов и кетонов, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах учебника.

§ 13. Физические свойства

Муравьиный альдегид — газ, следующие гомологи альдегидов — жидкости, а высшие альдегиды — твердые тела. Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов — жидкости, а высшие кетоны — твердые соединения. Температура кипения альдегидов и кетонов ниже температуры кипения соответствующих первичных и вторичных спиртов.

Таблица 9. **Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов**

Альдегиды, кетоны	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}
Муравьиный (формальдегид, или метаналь)	H—CHO	−92	−21	0,8150 (при −20°С)
Уксусный (ацетальдегид, или этаналь)	CH_3—CHO	−123,5	+20,2	0,7800
Пропионовый (пропаналь)	C_2H_5—CHO	−81	48,8	0,8070
н-Масляный (бутаналь)	*н*-C_3H_7—CHO	−99	74,7	0,8170
изо-Масляный (2-метилпропаналь)	*изо*-C_3H_7—CHO	−65,9	64	0,7940
н-Валериановый (пентаналь)	*н*-C_4H_9—CHO	−91,5	103,4	0,8100
Пальмитиновый (цетаналь, или гексадеканаль)	$C_{15}H_{31}$—CHO	+34	200—202 (при 38,6 кПа)	—
Стеариновый (октадеканаль)	$C_{17}H_{35}$—CHO	+55	261 (при 13,3 кПа)	—
Ацетон (диметилкетон, или пропанон)	CH_3COCH_3	−95,3	56,2	0,7910
Метилэтилкетон (бутанон)	$CH_3COC_2H_5$	−86,4	79,6	0,8050
Диэтилкетон (пентанон-3)	$C_2H_5COC_2H_5$	−42	102,7	0,8160

Муравьиный и уксусный альдегиды, а также кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость этих соединений уменьшается. Все альдегиды и кетоны хорошо растворимы в органических растворителях (спирте, эфире и др.).

В ИК-спектрах валентное колебание карбонильной группы характеризуется интенсивной полосой в области 1740—1720 $см^{-1}$ (для альдегидов) и 1725—1705 $см^{-1}$ (для кетонов). В УФ-спектре альдегидов и кетонов полоса поглощения лежит в области 280 нм.

Физические характеристики некоторых альдегидов и кетонов представлены в табл. 9.

§ 14. Химические свойства

Альдегиды и кетоны — реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции. Высокая химическая активность альдегидов и кетонов определяется карбонильной группой — одной из наиболее активных функциональных групп. Двойная связь этой группы, как и в этиленовых углеводородах, состоит из одной σ- и одной π-связи (рис. 16). Однако в отличие от обычной двойной углерод-углеродной связи двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована. Причина этого — в разности электроотрицательностей атомов кислорода и углерода. В результате происходит смещение π-электронной плотности в сторону атома кислорода:

$$\overset{\delta+}{>}C=O^{\delta-}$$

Такая поляризация двойной связи определяет значительный электрический момент диполя карбонильной группы, который равен $\sim 9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2,7D). Все это является причиной высокой реакционной способности альдегидов и кетонов, которая проявляется прежде всего в реакциях нуклеофильного присоединения. При этом углерод карбонильной группы проявляет электрофильный, а кислород — нуклеофильный характер.

Основными типами химических реакций альдегидов и кетонов являются реакции присоединения по карбонильной группе, замещения, окисления, полимеризации и конденсации.

Реакции присоединения по двойной связи карбонильной группы. При взаимодействии с полярными реагентами π-связь карбонильной группы разрывается. В результате происходит присоединение атомов или групп атомов атакующего реагента (А — В). Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе — процесс ступенчатый. Реакция начинается с медленной атаки углерода карбонильной группы нуклео-

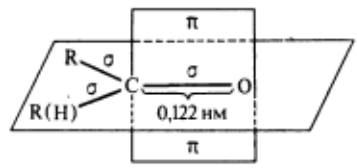
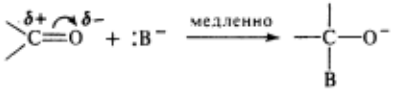
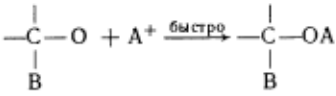


Рис. 16. Схематическое изображение строения карбонильной группы

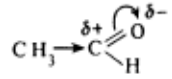
фильной частицей : B^- (A^+: B $\longrightarrow$ $A^+ + :B^-$):



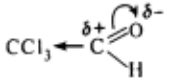
Затем следует быстрое присоединение к образовавшемуся аниону положительно заряженного катиона A^+ (например, протона):



Скорость нуклеофильного присоединения тем выше, чем больше частичный положительный заряд на атоме углерода в карбониле. Увеличение или уменьшение этого заряда зависит от природы заместителей, связанных с углеродом карбонильной группы. Известно, что электроноакцепторные (электрофильные) заместители увеличивают δ+ и тем самым способствуют присоединению нуклеофильный реагентов. Наоборот, электронодонорные (нуклеофильные) заместители понижают δ+ (за счет смещения электронной плотности в сторону атома углерода). В результате процесс нуклеофильного присоединения затрудняется. Например, уксусный альдегид будет проявлять меньшую активность в реакциях нуклеофильного присоединения, чем его трихлорзамещенный аналог — *хлораль:*



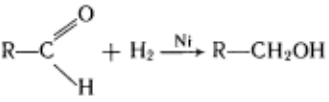
уксусный альдегид



хлораль

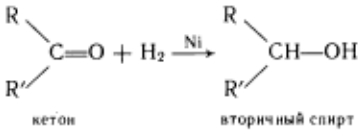
Таким образом, алкильные радикалы, обладая электронодонорными свойствами, замедляют эту реакцию, а у хлораля (за счет электроноакцепторного действия группы CCl_3) наблюдается увеличение реакционной способности карбонильного углерода. Следует обратить внимание на то, что у кетонов в отличие от альдегидов с карбонильной группой связаны два радикала, понижающие активность молекулы. Поэтому альдегиды обладают большей химической активностью, чем кетоны.

Присоединение водорода (гидрирование). После присоединения водорода по карбонильной группе альдегиды переходят в первичные спирты, а кетоны — во вторичные:

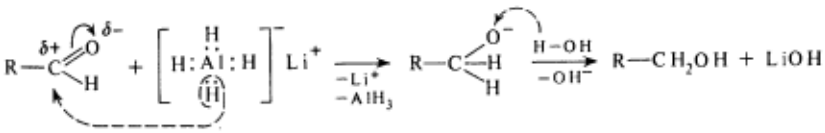


альдегид

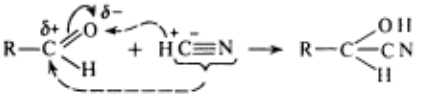
первичный спирт



В качестве восстановителя в этом случае часто применяют *литий-алюминийгидрид* $LiAlH_4$. Действие его избирательно. Восстанавливая карбонильную группу, он не затрагивает двойную углерод-углеродную связь (в ненасыщенных альдегидах и кетонах). Реакция восстановления идет с участием гидридного иона (H^-):

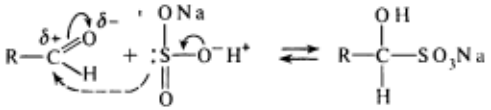


Присоединение синильной кислоты (HCN):

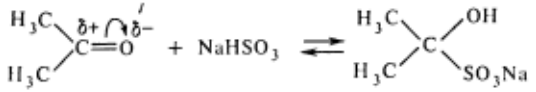


Полученные соединения называются *оксинитрилами* или *цианогидринами*. Они используются при получении гидроксикислот, аминокислот и др.

Присоединение гидросульфита натрия ($NaHSO_3$):

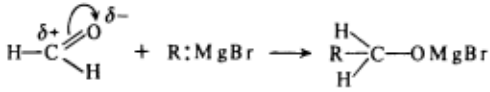


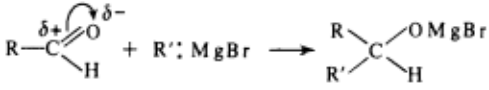
За нуклеофильной атакой гидросульфит-иона следует присоединение протона. В эту реакцию вступают только те кетоны, которые содержат хотя бы одну метильную группу:

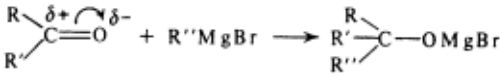


В результате реакций образуются *гидросульфитные соединения*, которые легко разлагаются при нагревании с разбавленными кислотами с выделением в чистом виде альдегидов или кетонов. Этой реакцией часто пользуются для выделения этих веществ из смесей или с целью их очистки.

Присоединение магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра) (см. с. 165):

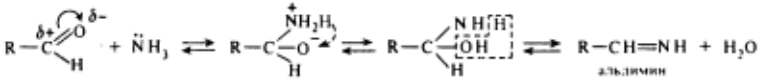




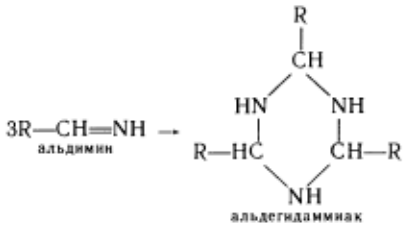


Органический радикал, уходящий вместе с парой электронов от магния, является мощным нуклеофилом. При разложении водой образовавшихся продуктов получают соответственно первичные, вторичные или третичные спирты.

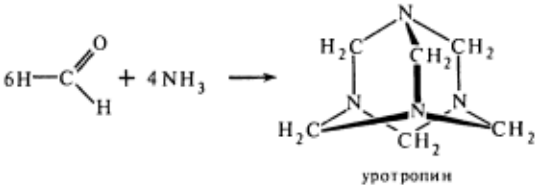
Присоединение аммиака:



Альдимин легко полимеризуется (циклизуется) с образованием альдегидаммиака:



При взаимодействии аммиака и муравьиного альдегида (при легком нагревании)

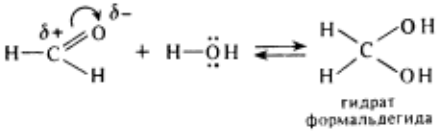


образуется циклическое соединение, впервые синтезированное А. М. Бутлеровым. Оно было названо *уротропином* (гексаметилен-

тетрамином). Уротропин широко используют в производстве высокомолекулярных соединений (например, фенолоформальдегидных полимеров), взрывчатых веществ, при вулканизации каучука (ускоритель) и в медицине.

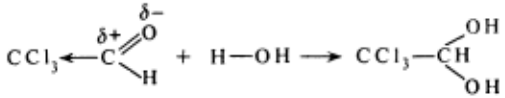
Кетоны также вступают во взаимодействие с аммиаком, но дают более сложные продукты.

Присоединение воды (реакция гидратации). Формальдегид легко присоединяет воду, образуя гидрат:



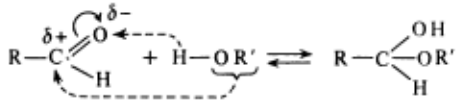
гидрат формальдегида

Гидраты других альдегидов и кетонов в свободном виде выделить не удается. Однако в присутствии сильных электроноакцепторных групп (*—I*-эффект) альдегиды способны образовывать устойчивые гидраты, например *хлоральгидрат:*



хлораль — хлоральдегидрат

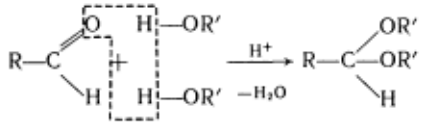
Присоединение спиртов. Эта реакция приводит к образованию *полуацеталей:*



полуацеталь

Полуацетали — довольно неустойчивые соединения.

В избытке спирта в присутствии хлороводорода можно получить полные простые эфиры гидратной формы альдегида — *ацетали*:

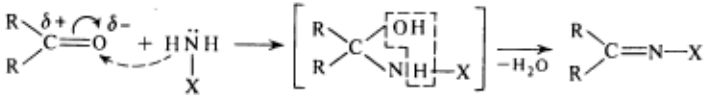


ацеталь

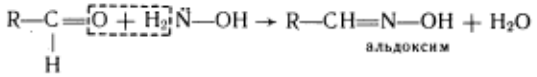
Кетоны в этих условиях ацеталей не образуют.

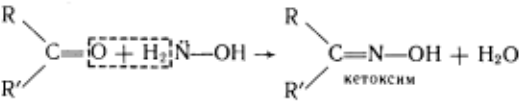
Реакции замещения. Реакции замещения могут идти с заменой кислорода карбонильной группы на другие атомы или группы или с замещением атомов водорода в радикале. Особенно интересными и важными являются реакции замещения карбонильного кислорода. Их можно рассматривать как результат предварительного при-

соединения реагента к карбонильной группе с последующим отщеплением воды или другой молекулы. Например

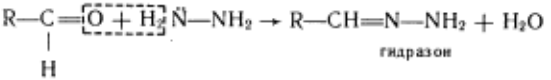


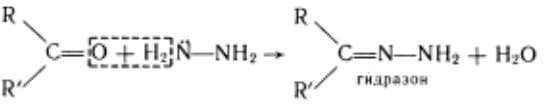
Образование оксимов и гидразонов. При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином $H_2N—OH$ образуются *оксимы*:



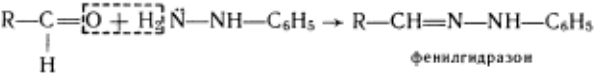


При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидразином $H_2N—NH_2$ образуются *гидразоны:*

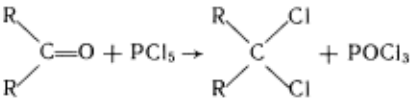




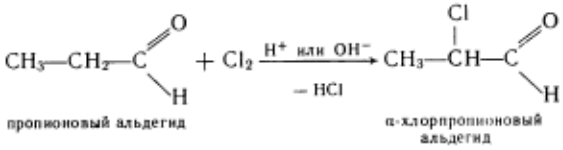
Альдегиды и кетоны с фенилгидразином $H_2N—NH—C_6H_5$ дают *фенилгидразоны:*



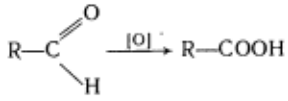
Замещение карбонильного кислорода хлором. Замещение кислорода карбонильной группы на хлор при действии на карбонильное соединение PCl_5 приводит к образованию геминального дигалогенопроизводного:



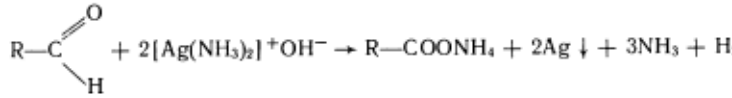
Замещение на галоген водородных атомов в радикале:



Окисление альдегидов и кетонов. При окислении альдегидов образуются соответствующие карбоновые кислоты:

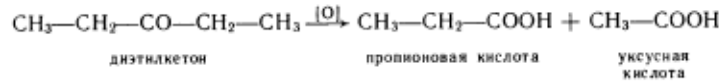


При окислении альдегидов аммиачным раствором оксида серебра происходит выделение металлического серебра, при этом серебро тонким слоем покрывает внутреннюю обезжиренную поверхность стеклянной пробирки, в которой проводилась реакция. Эта характерная для альдегидов реакция известна под названием «реакции серебряного зеркала»:

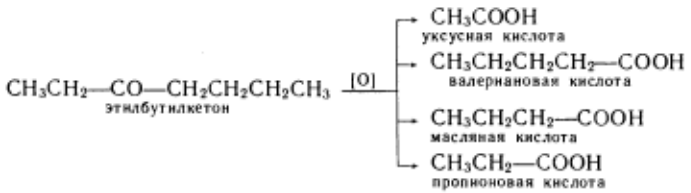


Альдегиды окисляются также фелинговой жидкостью (см. гл. VI, § 6).

Кетоны окисляются труднее. Они более устойчивы к слабым окислителям и к кислороду воздуха. При действии на кетоны сильных окислителей происходит разрыв углеродной цепи и образование смеси различных кислот. При окислении симметричных кетонов образуется не более двух кислот:



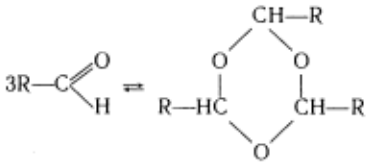
а кетоны с различными радикалами образуют несколько:



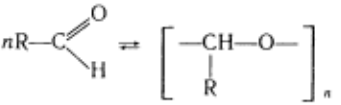
Работы А. Н. Попова и Е. Е. Вагнера позволили установить закономерность процесса окисления кетонов (правило Попова — Вагнера). По продуктам, полученным в процессе окисления, можно судить о строении кетонов.

Реакции полимеризации. Эти реакции характерны только для

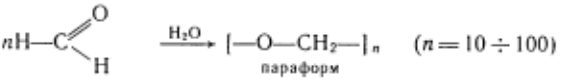
альдегидов. Под влиянием минеральных кислот альдегиды способны полимеризоваться с образованием циклических продуктов:



или линейных полимерных соединений:



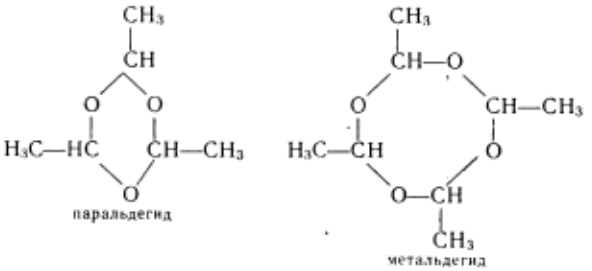
Например, муравьиный и уксусный альдегиды способны образовывать линейные и циклические вещества. При этом муравьиный альдегид полимеризуется с предпочтительным образованием линейного полимерного продукта — *параформа:*



Муравьиный альдегид может давать и высокомолекулярное соединение — *полиформальдегид (полиметиленоксид)*. Этот полимер с $n \sim 1000$ получают полимеризацией абсолютно сухого формальдегида в безводной среде в присутствии катализатора (карбонил железа). Полиформальдегид используется для производства синтетического волокна и разнообразных изделий.

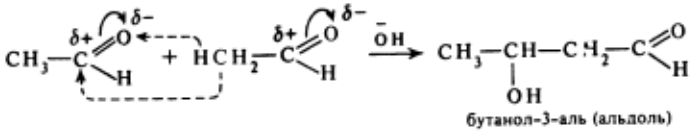
Полимеризация альдегидов идет по ионному механизму (катионному или анионному).

Уксусный альдегид под влиянием следов минеральных кислот образует циклический тример (паральдегид) и тетрамер (метальдегид):



Реакции конденсации. Под влиянием карбонильной группы водородные атомы соседней с ней метиленовой группы (α-углеродный атом) или метильной группы, связанной непосредственно с карбонильной, в слабоосновной среде приобретают некоторую подвиж-

ность (активируются). Водород в виде протона, отрываясь, переходит к кислороду карбонильной группы другой молекулы альдегида (или кетона), а оставшийся анион связывается с углеродом карбонила. В результате образуется *альдоль* (оксиальдегид):

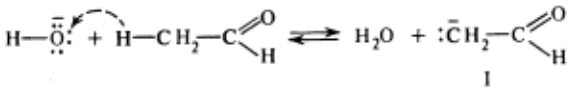


бутанол-3-аль (альдоль)

Такая реакция называется *альдольной конденсацией* (А. П. Бородин).

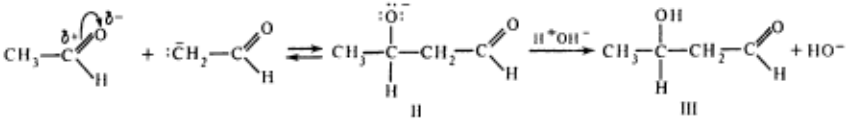
Механизм этой реакции можно представить следующим образом.

Катализатор (основание) способствует отрыву протона от α-углеродного атома и образованию аниона I:



I

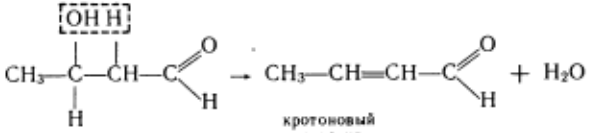
Возникший карбанион, являясь сильным нуклеофилом, присоединяется к положительно заряженному атому углерода карбонильной группы другой молекулы альдегида:



II III

Более сложный анион II присоединяет протон воды, освобождая катализатор (OH^-), и превращается в альдоль III.

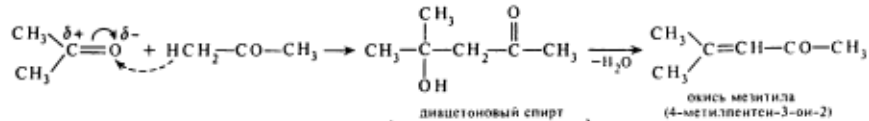
При нагревании происходит отщепление воды от альдоля и образуется ненасыщенный альдегид:



кротоновый альдегид, бутен-2-аль

Конденсация, которая сопровождается отщеплением воды и образованием непредельного альдегида (через альдоль), называется *кротоновой конденсацией*.

В кротоновую конденсацию могут вступать не только альдегиды, но и кетоны (в более жестких условиях):



диацетоновый спирт (4-окси-4-метилпентанон-2)

окись мезитила (4-метилпентен-3-он-2)

В присутствии сильных оснований (щелочей) альдегиды обычно осмоляются в результате глубокой альдольной или кротоновой поликонденсации.

§ 15. Отдельные представители

Формальдегид (муравьиный альдегид, или метаналь) $H-C(=O)-H$ — газ с резким раздражающим запахом. В промышленности формальдегид получают неполным окислением метана:

$$CH_4 \xrightarrow{[O]} H-C(=O)-H + H_2O$$

или каталитическим дегидрированием метилового спирта:

$$CH_3-OH \xrightarrow[-H_2]{} H-C(=O)-H$$

В концентрированной водно-щелочной среде формальдегид вступает в реакцию окисления — восстановления (реакция Канниццаро):

$$H-C(=O)-H + KOH + H-C(=O)-H \rightarrow H-C(=O)-OK + CH_3OH$$

40%-ный раствор формальдегида называется *формалином*. Формальдегид применяется для получения фенолоформальдегидных и карбамидных полимеров, органических красителей, взрывчатых веществ, различных клеящих материалов и лаков, используется в кожевенной промышленности, а также в качестве дезинфицирующего средства в медицине.

Уксусный альдегид (ацетальдегид, или этаналь) $CH_3-C(=O)-H$ — жидкость. В промышленности получается по реакции Кучерова (см. гл. I, § 23), окислением этилового спирта или окислением этилена кислородом воздуха в присутствии катализатора (Pd—Cu):

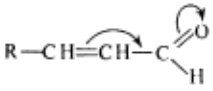
$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{кат.} 2CH_3-C(=O)-H$$

Ацетальдегид имеет большое промышленное значение. Из него получают уксусную кислоту, этиловый спирт, этилацетат, бутиловый спирт, хлораль и многие другие продукты.

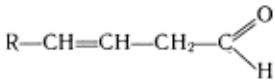
Ацетон (диметилкетон, или пропанон) $CH_3-CO-CH_3$ — бесцветная жидкость. Получают окислением изопропилбензола (кумола) (см. гл. IX, § 16) или изопропилового спирта. Применяют как растворитель лаков и красок, используют в производстве кинопленки, ацетатного шелка и т. д.

§ 16. Непредельные альдегиды и кетоны

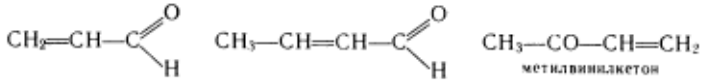
Если с карбонильной группой связаны непредельные радикалы, то такие альдегиды и кетоны называют непредельными. При этом двойная связь может находиться рядом с карбонилом (α, β-ненасыщенные альдегиды и кетоны)



или удалена от нее одной или несколькими метиленовыми группами:



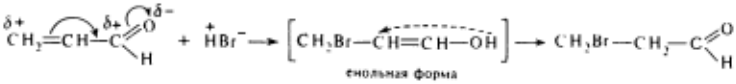
Особый интерес представляют α,β-ненасыщенные (сопряженные) альдегиды и кетоны. Простейшими представителями таких соединений являются *акролеин* и *кротоновый альдегид*, а из ненасыщенных кетонов — *метилвинилкетон*:



акролеин кротоновый альдегид метилвинилкетон

Химические свойства. Ненасыщенные альдегиды и кетоны проявляют свойства карбонильных соединений и ненасыщенных веществ. Однако взаимное влияние карбонильной группы и двойной связи сказывается на свойствах таких соединений.

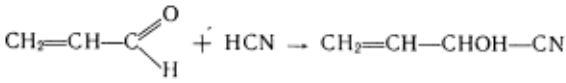
Имея систему сопряженных связей $\overset{4}{C}=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$, они в зависимости от условий и характера реагента могут присоединять в положения 1,2, 3,4 и 1,4. Например, присоединение галогеноводородов в этих соединениях идет против правила Марковникова — в соответствии с электронной поляризацией молекулы:

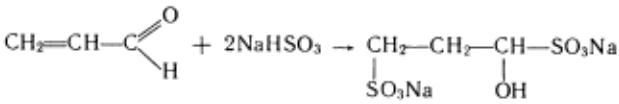


енольная форма

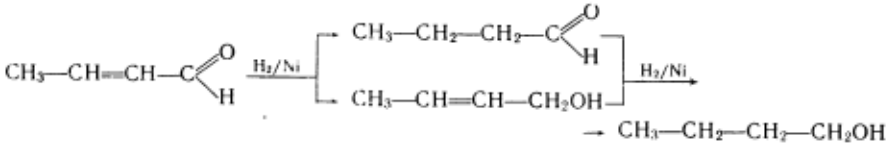
Неустойчивая енольная форма перегруппировывается в устойчивое соединение — альдегид.

Синильная кислота присоединяется к акролеину по карбонильной группе, а гидросульфит натрия — по карбонильной группе и по этиленовой связи:





Гидрирование α,β-ненасыщенных альдегидов приводит к насыщенным первичным спиртам:



а, α,β-ненасыщенные кетоны в этих условиях образуют насыщенные кетоны:

$$CH_3—CH=CH—CO—CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

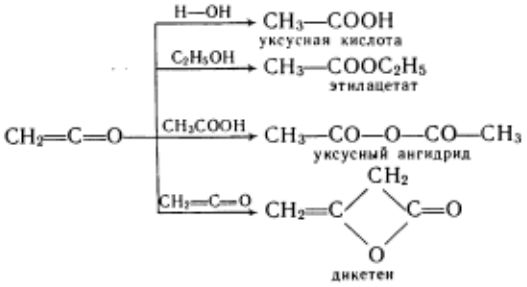
Точно так же присоединяется к ним и HCN:

$$CH_2=CH—CO—CH_3 + HCN \longrightarrow NC—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

Своеобразным соединением с кумулированными карбонильной и этиленовой связями, напоминающим по строению непредельные кетоны, является *кетен* $CH_2=C=O$, который получается пиролизом ацетона:

$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow{\sim 700°C} CH_4 + CH_2=C=O$$

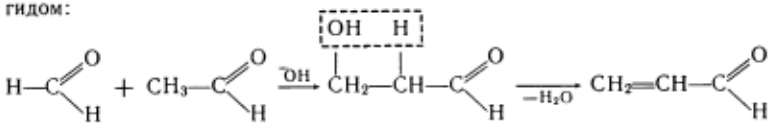
Кетены отличаются исключительной реакционной способностью:



Отдельные представители. *Акролеин (пропеналь)* $CH_2=CH—C(=O)H$ — жидкость с резким запахом (от лат. acris — едкий, горький и oleum — масло). Получают прямым каталитическим окислением пропилена:

$$CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow[270°C]{[O]} CH_2=CH—C(=O)H + H_2O$$

или кротоновой конденсацией (через альдоль) формальдегида с уксусным альдегидом:

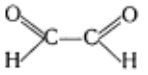


Он легко полимеризуется и применяется для получения некоторых полимеров.

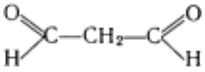
Кротоновый альдегид (бутен-2-аль) $CH_3—CH=CH—C(=O)H$ — жидкость с резким раздражающим запахом. Получается кротоновой конденсацией уксусного альдегида. При окислении дает кротоновую кислоту, эфиры которой используют для получения полимеров.

§ 17. Дикарбонильные соединения

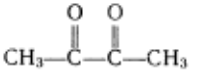
Существуют соединения, содержащие в молекуле две карбонильные группы: *диальдегиды* и *дикетоны*:



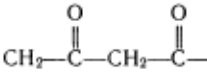
— глиоксаль, или этандиаль (α-диальдегид)



— малоновый альдегид, или пропандиаль (β-диальдегид)

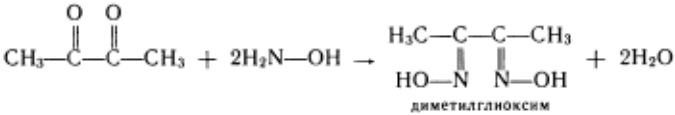


— диацетил, или бутандион-2,3 (α-дикетон)



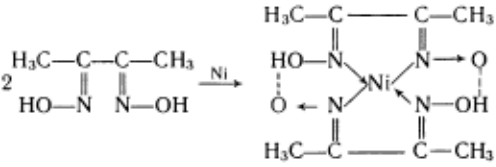
— ацетилацетон, или пентандион-2,4 (β-дикетон)

Свойства диальдегидов и дикетонов зависят от взаимного расположения карбонильных групп. Соединения, содержащие карбонильные группы рядом (α-положение), обладают повышенной реакционной способностью. Из таких α-дикетонов следует назвать диацетил, который легко образует диоксим — *диметилглиоксим* (реактив Чугаева):

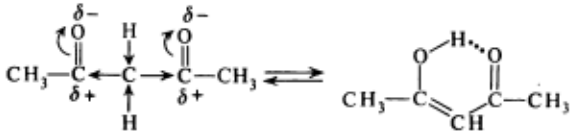


диметилглиоксим

Это соединение является реактивом на никель, с которым он образует комплекс, окрашенный в розовый цвет:



Соединения, содержащие карбонильные группы в β-положении, проявляют особые свойства. Например, в молекуле *ацетилацетона* (пентандион-2,4) $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$ водородные атомы метиленовой группы, находящейся между двумя карбонилами, обладают повышенной подвижностью ($pK_a=25$). Один из этих водородов в виде протона мигрирует к кислороду карбонильной группы, образуя енольную форму, которая является изомерной формой ацетилацетона:

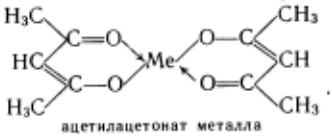


кетонная форма (15%) енольная форма (85%)

Это один из случаев кето-енольной таутомерии (см. гл. VI, § 12).

Несмотря на обычную неустойчивость енольной формы, в данном случае она становится стабильной за счет образования внутримолекулярной водородной связи, которая замыкает систему в устойчивое шестичленное кольцо.

Енольная форма ацетилацетона способна образовывать устойчивые еноляты с многовалентными металлами (Cu, Ni, Be, Al, Cr, Fe и др.). Такие соединения называют *внутрикомплексными соединениями* или *хелатами* (от греч. chela — клешня):



ацетилацетонат металла

Хелатные соединения находят применение в аналитической химии в качестве реактивов, а также для получения металлов высокой степени чистоты.

КАРБОНОВЫЕ (АЛКАНОВЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп — COOH. Карбоксильную группу можно рассматривать как формальное сочетание карбонильной группы и гидроксила («карбоксил»). Общая формула карбоновых кислот R—COOH.

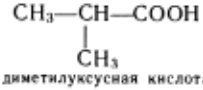
В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делят на предельные и непредельные. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислот: кислоты с одной карбоксильной группой являются одноосновными, а с двумя — двухосновными и т. д. Кроме того, по количеству углеродных атомов в радикале различают кислоты *низшие* (низкомолекулярные) и *высшие* (высокомолекулярные).

Изучение карбоновых кислот лучше начинать с рассмотрения одноосновных насыщенных кислот, общая формула которых $C_nH_{2n+1}COOH$.

§ 18. Номенклатура и изомерия

Номенклатура. Карбоновые кислоты чаще всего называют согласно тривиальной номенклатуре. Названия эти обычно связаны с источниками, из которых они были выделены впервые: например, муравьиная кислота — из муравьев, уксусная кислота — из уксуса, масляная кислота — из масла и т. д. Карбоновые кислоты можно

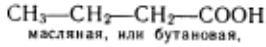
рассматривать как производные уксусной кислоты и называть по рациональной номенклатуре:



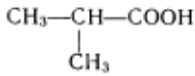
диметилуксусная кислота

Названия карбоновых кислот по систематической номенклатуре производят от названий соответствующих (с тем же числом углеродных атомов) предельных углеводородов с добавлением окончания **-овая** и слова «кислота». Нумерация главной цепи начинается с углерода, входящего в состав карбоксильной группы.

Изомерия карбоновых кислот, как и альдегидов, зависит от строения углеродной цепи (радикала), связанной с карбоксильной группой. Первые три представителя гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот (муравьиная HCOOH, уксусная CH_3COOH и пропионовая C_2H_5COOH) изомеров не имеют. Изомеры в этом ряду появляются у масляной кислоты, содержащей четыре углеродных атома в молекуле:

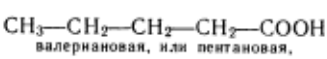


масляная, или бутановая, кислота

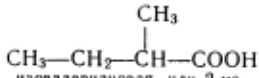


изомасляная, или метилпропановая кислота

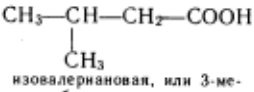
Следующая кислота гомологического ряда — валериановая, имеет уже четыре изомера:



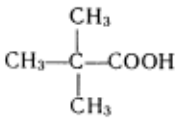
валериановая, или пентановая, кислота



изовалериановая, или 2-метилбутановая, кислота



изовалериановая, или 3-метилбутановая, кислота



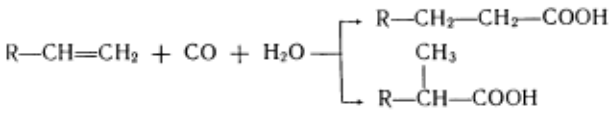
триметилуксусная, или 2,2-диметилпропановая, кислота

§ 19. Способы получения

Карбоновые кислоты встречаются в природе в свободном состоянии (например, муравьиная кислота — в крапиве, фруктах; изовалериановая — в валериановом корне и т. д.), а также в виде их производных, в основном в виде сложных эфиров. Однако основным источником получения карбоновых кислот является органический синтез. Их можно получать следующими способами.

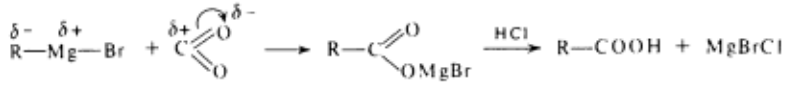
1. Окисление спиртов, альдегидов и кетонов, парафинов.

2. Оксо-синтез:

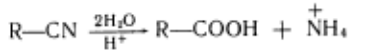


Катализаторами при этом могут быть концентрированные кислоты (H_2SO_4 и H_3PO_4) или $Ni(CO)_4$ (тетракарбонил никеля). Процесс проводят при высокой температуре и давлении.

3. Взаимодействие магнийорганических соединений с диоксидом углерода:

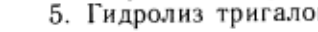


4. Гидролиз нитрилов (R—C≡N) в кислой или щелочной среде при нагревании:



О получении нитрилов см. гл. V, § 6.

5. Гидролиз тригалогенопроизводных:



§ 20. Физические свойства

Первые три члена гомологического ряда карбоновых кислот: муравьиная, уксусная и пропионовая — подвижные жидкости с острым запахом, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Начиная с масляной кислоты (C_4) — маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с резко неприятным запахом. Высшие кислоты (с C_{10}) — твердые тела, не имеющие запаха. Они практически нерастворимы в воде, но растворяются в эфире и бензоле. При перегонке в обычных условиях разлагаются.

Физические свойства некоторых карбоновых кислот приведены в табл. 10.

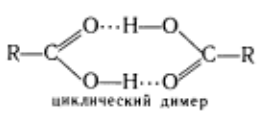
С увеличением молекулярной массы кислот повышается их температура кипения и понижается плотность. Отмечена интересная закономерность: температура плавления кислот, содержащих четное число углеродных атомов, выше, чем температура плавления соседних гомологов с нечетным числом атомов углерода. Температура кипения кислот с нормальным строением углеводородного радикала выше, чем кислот с изостроением.

Карбоновые кислоты по сравнению со спиртами (с тем же числом углеродных атомов) имеют более высокие температуры кипения и плавления. Это можно объяснить значительной ассоциацией молекул кислот за счет более прочных, чем в спиртах, водородных

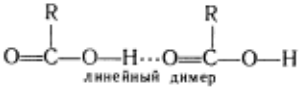
Таблица 10. **Физические свойства некоторых насыщенных одноосновных кислот**

Кислота	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}	pK_a
Муравьиная (метановая)	$HCOOH$	8,4	100,7	1,2200	3,75
Уксусная (этановая)	CH_3COOH	16,6	118,1	1,0490	4,75
Пропионовая (пропановая)	C_2H_5COOH	—22	141	0,9920	4,87
н-Масляная (бутановая)	C_3H_7COOH	—7,9	163,5	0,9590	4,81
Изомасляная (диметилуксусная, или 2-метилпропановая)	$(CH_3)_2CHCOOH$	—47	154,5	0,9490	4,84
н-Валериановая (пентановая)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	187	0,9420	4,82
Изовалериановая (изопропилуксусная, или 3-метилбутановая)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	—37,6	176,7	0,9370 (при 15°С)	4,77
Метилэтилуксусная (2-метилбутановая)	$C_2H_5CH(CH_3)COOH$	—80	177	0,9380	—
Триметилуксусная (2,2-диметилпропановая)	$(CH_3)_3CCOOH$	35,5	163,8	0,9050	5,05
н-Капроновая (гексановая)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	—1,5	205,3	0,9290	4,88
Энантовая (гептановая)	$CH_3(CH_2)_5COOH$	—10	223,5	0,9180	4,89
н-Каприловая (октановая)	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16	237,5	0,9100	4,89
Пеларгоновая (нонановая)	$CH_3(CH_2)_7COOH$	12,5	254	0,9060	4,96
Каприновая (декановая)	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31,5	270	0,8890 (при 40°С)	—
Ундекановая	$CH_3(CH_2)_9COOH$	30	228 (при 2,1 кПа)	0,8900	—
Лауриновая (додекановая)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	48	225 (при 13,3 кПа)	0,8690 (при 50°С)	4,95

связей* (связь О—Н в кислотах более поляризована), которые образуются при взаимодействии гидроксильного водорода одной молекулы с кислородом карбонильной группы другой:



или



Для карбоновых кислот более характерна ассоциация по циклическому димерному типу.

Пребывание молекул карбоновых кислот в состоянии ассоциации, причем попарной, доказано определением их молекулярной массы, которая оказалась удвоенной.

---

* Энергия водородной связи в кислотах равна 29,3 кДж/моль (в спиртах она составляет 12,5—21 кДж/моль).

Димерная структура сохраняется во всех агрегатных состояниях кислот. Только воздействие высоких температур (например, свыше 250°С для уксусной кислоты) может привести к распаду ассоциатов на отдельные молекулы.

В ИК-спектрах колебания карбоксильной группы димера проявляются широкой и интенсивной полосой в области 1720—1700 $см^{-1}$. Вследствие сильной межмолекулярной водородной связи наблюдается широкая полоса поглощения в области 3300—2500 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп.

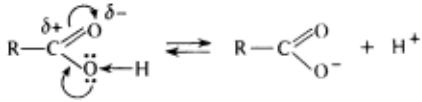
В УФ-спектрах карбоновых кислот имеется полоса поглощения при ~200 нм.

§ 21. Химические свойства

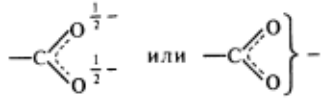
Химические свойства карбоновых кислот определяются строением карбоксильной группы:



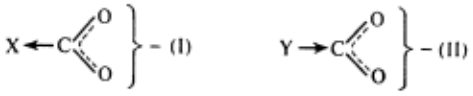
В этой группе электронная плотность связи О—Н смещена к атому кислорода, имеющему бóльшую электроотрицательность. В свою очередь под влиянием поляризованной карбонильной группы такое смещение усиливается еще в большей степени. В результате облегчается отрыв атома водорода в виде протона — происходит процесс кислотной диссоциации (в водном растворе протон превращается в ион гидроксония H_3O^+):



Согласно рентгеноструктурным исследованиям оба атома кислорода в карбоксилат-ионе находятся на одинаковом расстоянии от углерода. На основании этого можно представить структуру такого иона с равномерным распределением электронной плотности по двум связям О—С:



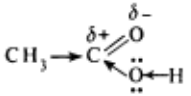
Итак, присутствие карбоксильной группы является причиной появления кислотных свойств в карбоновых кислотах. Но сила этих кислот зависит и от природы радикалов, связанных с карбоксилом. Если радикал обладает электроноакцепторными свойствами, то сила кислоты увеличивается (I). Наоборот, электронодонорные заместители вызывают обратный эффект (II):



(X стабилизирует анион) (Y дестабилизирует анион)

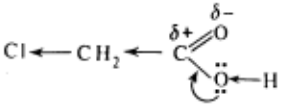
В первом случае радикал стабилизирует анион, а во втором — делает его менее устойчивым (дестабилизирует).

Из карбоновых кислот самой сильной является муравьиная кислота; остальные члены гомологического ряда — довольно слабые кислоты (см. табл. 10). Они намного слабее большинства минеральных кислот (но сильнее угольной). Дело в том, что алкильные радикалы, обладающие электронодонорными свойствами (+*I*-эффект), понижают частичный положительный заряд на углероде карбонила:



уксусная кислота

Это приводит к уменьшению смещения электронной плотности со стороны гидроксильной группы, а значит — к уменьшению силы кислоты. В то же время замена водородных атомов в радикале на электроотрицательные (электроноакцепторные) атомы, например галогены, приводит к увеличению кислотности этих соединений:



Приведем примеры, показывающие влияние таких заместителей на силу кислот:

	HCOOH	CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	CCl_3COOH
pK_a*	3,75	2,86	4,75	1,29	0,9

Как видно из этих примеров, галогенозамещенные кислоты — наиболее сильные кислоты. В этом случае сказывается проявление индуктивного —*I*-эффекта атомов хлора. Однако влияние галогенов быстро ослабевает по мере удаления их от карбоксильной группы:

	pK_a		pK_a
$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	4,82	$CH_3—CHCl—CH_2—COOH$	4,06
$CH_3—CH_2—CHCl—COOH$	2,84	$CH_2Cl—CH_2—CH_2—COOH$	4,52

* Для оценки способности кислот к диссоциации удобнее пользоваться вместо константы кислотности K_a (a — от англ. acid — кислота) ее отрицательным логарифмом (показатель константы кислотности): $pK_a = -\lg K_a$. Например, K_a уксусной кислоты равна $1{,}75 \cdot 10^{-5}$, а $pK_a = 4{,}75$. Чем меньше численное значение pK_a, тем сильнее кислота.

Включив карбоновые кислоты в ряд соединений, проследим изменение значений pK_a:

$$\underset{3,75}{HCOOH} > \underset{4,75}{CH_3COOH} > \underset{15,7}{H_2O} > \underset{16}{CH_3OH} > \underset{18}{C_2H_5OH} > \underset{20}{CH_3COCH_3} >$$

$$> \underset{25}{CH{\equiv}CH} > \underset{36}{NH_3} > \underset{36,5}{CH_2{=}CH_2} > \underset{40}{CH_4}$$

Нетрудно видеть, что кислые свойства уменьшаются слева направо.

Остановимся теперь более подробно на свойствах карбоновых кислот.

Образование солей. Карбоновые кислоты вступают во взаимодействие с металлами, их оксидами, со щелочами или основаниями, образуя соли:

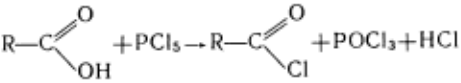
$$2R{-}COOH + Mg \rightarrow (R{-}COO)_2Mg + H_2$$

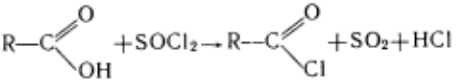
$$2R{-}COOH + CaO \rightarrow (R{-}COO)_2Ca + H_2O$$

$$R{-}COOH + NaOH \rightarrow R{-}COONa + H_2O$$

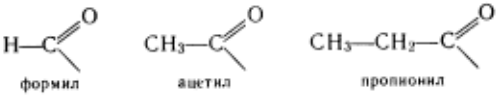
$$R{-}COOH + NH_3 \rightarrow R{-}COONH_4$$

Образование галогенангидридов. Галогенангидриды — продукты замещения гидроксильных групп в карбоксиле на галоген. Они образуются при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (PCl_5, PCl_3) или хлористым тионилом $SOCl_2$:



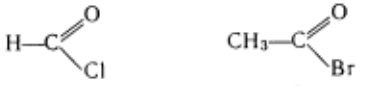


Одновалентный остаток  , связанный с галогеном, называют *кислотным радикалом* или *ацилом*. Названия ацилов образованы от латинских названий кислот, например:



формил ацетил пропионил

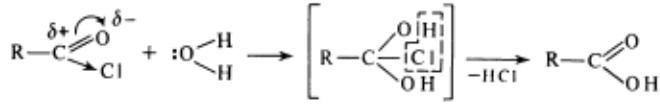
Название галогенангидридов производят от названий галогенов и связанных с ними кислотных радикалов (ацилов):

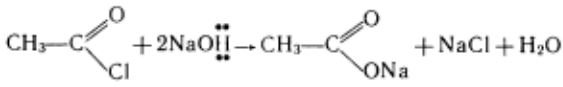


хлористый формил (формилхлорид) бромистый ацетил (ацетилбромид)

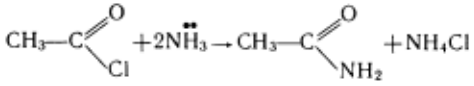
Галогенангидриды обладают высокой реакционной способностью. Атом галогена, связанный с ацильной группой, чрезвычайно подвижен и легко вступает в реакции обмена. Это происходит при взаимодействии галогенангидридов с соединениями, содержащими

атом металла или активный (подвижный) атом водорода. Вначале нуклеофильный реагент атакует положительно заряженный атом углерода карбонильной группы, а затем подвижный атом водорода присоединяется к кислороду этой группы. Образовавшийся промежуточный продукт теряет галогеноводород с образованием конечного продукта:

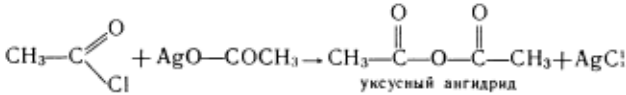




ацетат натрия



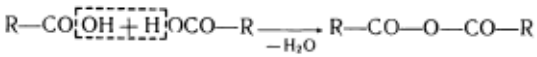
ацетамид



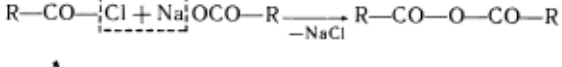
уксусный ангидрид

Такие реакции называют *реакциями ацилирования,* так как они позволяют ввести в молекулу многих веществ ацильный радикал  . Эти реакции идут по механизму нуклеофильного замещения.

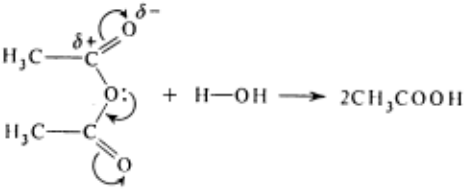
Образование ангидридов. При отнятии молекулы воды от двух молекул карбоновой кислоты образуется *ангидрид:*



Практически это можно осуществить, действуя на соль карбоновой кислоты ее галогенангидридом:



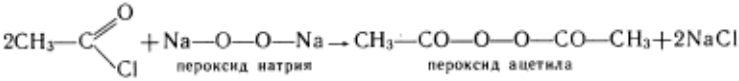
Ангидриды кислот, как и галогенангидриды, являются ацилирующими агентами и активно реагируют с веществами, обладающими нуклеофильными свойствами:



Ангидриды низших кислот — жидкости с едким запахом, нерастворимые в воде.

Образование амидов кислот. Подробнее о способах получения и свойствах амидов кислот см. гл. V, § 5.

Образование пероксидов и гидропероксидов

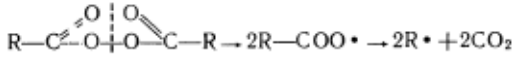


пероксид натрия — пероксид ацетила

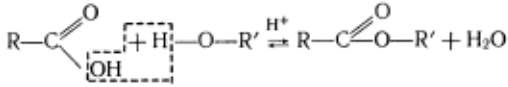


натриевая соль гидропероксида ацетила — гидропероксид ацетила

Пероксид и гидропероксид ацетила очень неустойчивы и взрывчаты. При их нагревании происходит образование свободных радикалов:



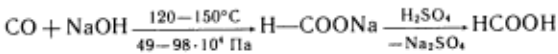
Образование сложных эфиров (см. гл. III, § 27). Карбоновые кислоты и спирты в присутствии минеральных кислот образуют сложные эфиры:



§ 22. Отдельные представители одноосновных предельных кислот

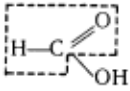
Муравьиная кислота (метановая) HCOOH — первый представитель гомологического ряда карбоновых кислот. Бесцветная жидкость с резким запахом. Свое название кислота получила в связи с выделением ее впервые из красных лесных муравьев (от лат. Formica rufa). Отсюда и ее латинское название — acidum formicum.

Муравьиная кислота встречается в свободном виде. Она содержится в соке крапивы, хвое, фруктах, а также в поте и моче. В промышленности получают из ее натриевой соли, которая образуется при пропускании оксида углерода через расплавленный гидроксид натрия:

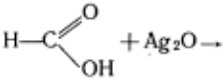


Муравьиная кислота — самая активная в ряду других карбоновых кислот. Это объясняется тем, что ее карбоксильная группа связана не с радикалом, а с атомом водорода, который не уменьшает (но и не увеличивает) кислотные свойства этой группы: ее $pK_a = 3{,}75$. Взглянув несколько иначе на структуру муравьиной кисло-

ты, можно убедиться, что ее молекула содержит альдегидную группу:



Поэтому она, подобно альдегидам, является сильным восстановителем:



$$H-C(=O)-OH + Ag_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Ag\downarrow$$

При нагревании с концентрированной серной кислотой эта кислота разлагается с образованием оксида углерода и воды:

$$HCOOH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4\ (конц.)} CO + H_2O$$

Формиат натрия (натриевая соль муравьиной кислоты) при сплавлении образует соль щавелевой кислоты:

$$2HCOONa \xrightarrow[-H_2]{400^\circ C} \underset{\text{щавелевокислый натрий}}{NaOOC-COONa}$$

Муравьиную кислоту применяют в текстильной промышленности (в качестве протравы при крашении), кожевенной (дубление кож), медицине, производстве некоторых полимеров, а также в органическом синтезе.

Уксусная кислота (этановая) $CH_3—COOH$ при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким запахом. Безводная уксусная кислота, замерзающая при 16,6°С, называется *ледяной*. Водный раствор (70—80%) уксусной кислоты называется *уксусной эссенцией*, а 3—5%-ный водный раствор — *столовым уксусом*.

Уксусная кислота широко встречается в природе. Она содержится в моче, поте, желчи и коже животных, в растениях. Образуется при *уксуснокислом брожении* жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво и др.). Это происходит под влиянием «уксусного грибка», всегда присутствующего в воздухе:

$$CH_3—CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

В промышленности уксусную кислоту получают при жидкофазном окислении углеводородов нефти в присутствии солей марганца (катализатор):

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[145^\circ C,\ 490 \cdot 10^4\ Па]{O_2} \underset{(\sim 80\%)}{2CH_3—COOH}$$

Кроме того, ее можно получить из ацетилена (через уксусный альдегид) по реакции Кучерова или окислением этилового спирта. Уксусная кислота — слабая кислота, ее $pK_a = 4{,}75$. Она широко используется в химической промышленности в производстве ацетатного шелка, красителей, сложных эфиров, ацетона, хлоруксусной

кислоты, уксусного ангидрида, солей и т. д. Применяется в лицевой промышленности, а также в органическом синтезе (например, в качестве ацилирующего агента).

Хлоруксусная кислота (хлорэтановая) $ClCH_2—COOH$ — твердое кристаллическое вещество, существующее в трех модификациях (α, β и γ). Получают при хлорировании уксусной кислоты в присутствии красного фосфора (реакция Гелля — Фольгарда — Зелинского):

$$CH_3—COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} ClCH_2—COOH + HCl$$

Атом хлора усиливает кислотные свойства ($pK_a = 2{,}86$). Хлоруксусная кислота — ценный продукт при производстве индигоидных красителей, карбоксиметилцеллюлозы (см. гл. VI, § 21) и других органических соединений.

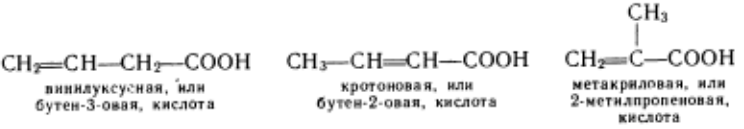
Трифторуксусная кислота (трифторэтановая) $CF_3—COOH$ — жидкость. Эта кислота с $pK_a = 0{,}23$ еще более сильная, чем хлоруксусная. Применяется в качестве катализатора при ацилировании спиртов и целлюлозы.

§ 23. Одноосновные непредельные кислоты

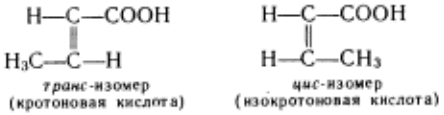
Одноосновные непредельные кислоты содержат ненасыщенный углеводородный радикал, связанный с карбоксильной группой. Общая формула таких кислот (с одной двойной связью) имеет вид $C_nH_{2n-1}COOH$. В молекуле ненасыщенных карбоновых кислот могут содержаться две и более этиленовых связей, а также тройная связь. Примерами таких кислот могут быть: акриловая кислота $CH_2=CH—COOH$, метакриловая кислота $CH_2=C(CH_3)—COOH$, кротоновая кислота $CH_3—CH=CH—COOH$, пропиновая кислота $CH\equiv C—COOH$, а также высшие ненасыщенные кислоты (олеиновая, линолевая и линоленовая).

Изомерия этих кислот подобна изомерии непредельных углеводородов.

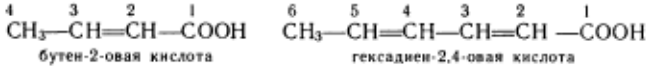
Акриловая кислота $CH_2=CH—COOH$, содержащая три углеродных атома, не имеет изомеров, а непредельная кислота с четырьмя углеродными атомами имеет три изомера:



Кротоновая кислота, кроме того, может существовать в виде двух геометрических (*цис-транс-*) изомеров:

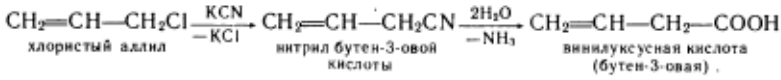


Номенклатура этих кислот связана в основном с тривиальными названиями. По систематической номенклатуре их названия образуют из названия соответствующего непредельного углеводорода и окончания **-овая**:

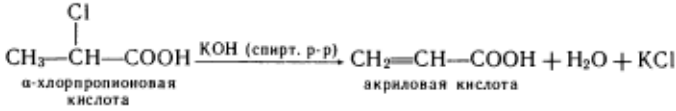


Получение. Непредельные одноосновные кислоты могут быть получены следующими общими способами.

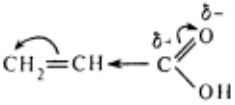
1. Введение в соединения, содержащие двойные связи, карбоксильной группы:



2. Введение двойной связи в соединения, содержащие карбоксильную группу:

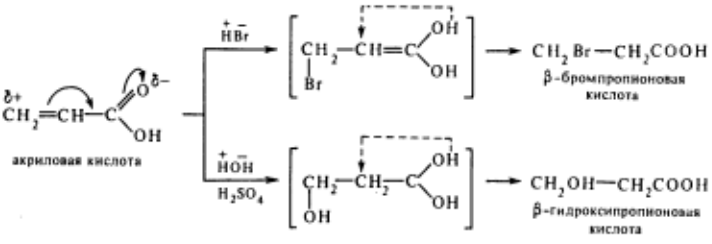


Непредельные одноосновные кислоты более сильные, чем насыщенные кислоты. Причина этого — отрицательный индуктивный эффект (−*I*), который проявляет двойная связь:



Химические свойства непредельных одноосновных кислот обусловлены не только присутствием карбоксильной группы, но и наличием двойной связи. Поэтому ненасыщенные кислоты могут проявлять свойства как обычных кислот, так и ненасыщенных соединений. Так, они вступают в реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Присоединение галогеноводородов к ненасыщенным кислотам с сопряженными карбонильной и этиленовой двойными связями (α, β-ненасыщенные кислоты), а также их гидратация идут по типу 1,4-присоединения (против правила Марковникова):



Наиболее характерной реакцией для этих кислот является реакция галогенирования (например, бромирования):

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 \rightarrow \underset{\text{α, β-дибромпропионовая кислота}}{CH_2Br{-}CHBr{-}COOH}$$

Ненасыщенные кислоты, как и олефины, легко окисляются:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + O + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{α, β-дигидроксипропионовая кислота}}{CH_2OH{-}CHOH{-}COOH}$$

При энергичном окислении молекула ненасыщенной кислоты разрывается по месту двойной связи и образуются две кислоты: одноосновная и двухосновная:

$$\underset{\text{кротоновая кислота}}{H_3C{-}CH{=}CH{-}COOH} \xrightarrow{[O]} CH_3{-}COOH + \underset{\text{щавелевая кислота}}{HOOC{-}COOH}$$

Отдельные представители. Рассмотрим некоторые основные ненасыщенные карбоновые кислоты.

Акриловая кислота $CH_2{=}CH{-}COOH$ — жидкость с резким запахом ($pK_a = 4{,}26$). В промышленности эту кислоту и ее эфиры (в основном метиловый) можно получать из оксида этилена или ацетилена:

$$\underset{\text{оксид этилена}}{CH_2{-}CH_2 \atop \diagdown\ \diagup\ O} \xrightarrow{HCN} \underset{\text{нитрил β-гидроксипропионовой кислоты}}{HOCH_2{-}CH_2{-}CN} \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} \underset{\text{акриловая кислота}}{CH_2{=}CH{-}COOH} \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{метилакрилат}}{CH_2{=}CH{-}COOCH_3}$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCN} \underset{\text{акрилонитрил}}{CH_2{=}CH{-}CN} \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} \underset{\text{акриловая кислота}}{CH_2{=}CH{-}COOH} \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{метилакрилат}}{CH_2{=}CH{-}COOCH_3}$$

или через оксо-синтез:

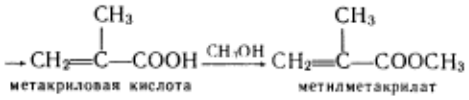
$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2{=}CH{-}COOH$$

$$CH{\equiv}CH + CO + CH_3OH \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2{=}CH{-}COOCH_3$$

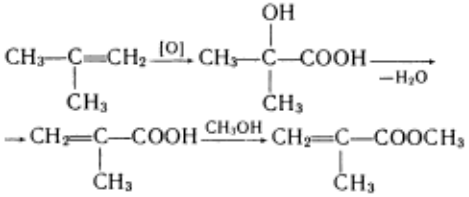
Акриловая кислота, ее метиловый эфир и нитрил используются в качестве мономеров при производстве полимерных соединений. Некоторые соли акриловой кислоты входят в полимерный состав для крепления грунтов.

Метакриловая кислота $CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$ — жидкость. В промышленности эту кислоту и ее метиловый эфир (метилметакрилат) получают из ацетона и синильной кислоты:

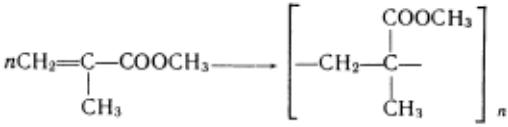
$$\underset{H_3C}{\overset{H_3C}{\diagdown\ \diagup}}C{=}O + HCN \rightarrow \underset{\text{циангидрин ацетона}}{H_3C{-}\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}OH} \xrightarrow[-NH_3]{H_2O,\ H_2SO_4}$$



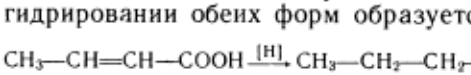
или из изобутилена:



Метилметакрилат — мономер для получения полимера — *полиметилметакрилата* (оргстекло, или плексиглас):



Кротоновая кислота $CH_3—CH=CH—COOH$ существует в виде двух изомеров: кротоновая кислота (*транс*-форма, $T_{пл}=72°C$) и изокротоновая кислота (*цис*-форма, $T_{кип}=172°C$). *цис*-Форма неустойчива и легко переходит в *транс*-форму ($pK_a=4,70$). При гидрировании обеих форм образуется масляная кислота:



§ 24. Высшие жирные кислоты (ВЖК). Мыла

Высшие жирные кислоты (ВЖК), имеют, как правило, нормальное строение углеродной цепи и содержат более 10 углеродных атомов. В зависимости от характера радикала, связанного с карбоксильной группой, они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Из насыщенных кислот наибольшее практическое значение имеют *лауриновая* $C_{11}H_{23}COOH$, *миристиновая* $C_{13}H_{27}COOH$, *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$, а из ненасыщенных — *олеиновая* $C_{17}H_{33}COOH$ и *эруковая* $C_{21}H_{41}COOH$ (с одной двойной связью), *линолевая* $C_{17}H_{31}COOH$ (с двумя несопряженными двойными связями), *линоленовая* $C_{17}H_{29}COOH$ (с тремя несопряженными двойными связями), *элеостеариновая* $C_{17}H_{29}COOH$ (с тремя сопряженными двойными связями) и *арахидоновая* $C_{19}H_{31}COOH$ (с четырьмя несопряженными двойными связями).

Эти кислоты — природного происхождения. Они содержат четное число углеродных атомов и входят в состав растительных и животных жиров (в виде сложных эфиров глицерина) и восков. Например, пальмитиновая кислота содержится в спермацете и пчелином воске. Стеариновая кислота, как и пальмитиновая, может

быть выделена из жиров или получена при гидрировании олеиновой кислоты:

$$\underset{\text{олеиновая кислота}}{C_{17}H_{33}COOH} + H_2 \rightarrow \underset{\text{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH}$$

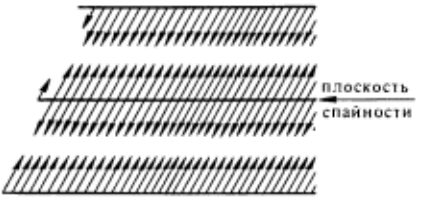


Рис. 17. Расположение молекул в кристалле лауриновой кислоты $C_{11}H_{23}COOH$

Однако в настоящее время основной источник получения ВЖК — органический синтез. Эти кислоты получают окислением предельных углеводородов в присутствии катализатора (соединений марганца). Реакция окисления имеет цепной характер и идет через образование промежуточных продуктов — гидропероксидов, спиртов и кетонов.

ВЖК — бесцветные и твердые (за исключением некоторых кислот) соединения без вкуса и запаха. Их некоторые физические свойства показаны в табл. 11.

Высшие жирные кислоты, например стеариновая, лауриновая и др., имеют кристаллическое строение. Молекулы кислот в них расположены рядами под углом 63°38′ к *плоскости спайности* (т. е. плоскости, по которой раскалывается кристалл, рис. 17). Эти ряды молекул образуют двойные слои, в которых молекулы обращены друг к другу своими карбоксильными группами. С другой стороны ряда молекулы соприкасаются метильными группами. Если связь между карбоксильными группами сравнительно прочная, то связь со стороны концевых метильных групп — довольно слабая. Этим и объясняется возможность скольжения кристаллов жирных кислот относительно друг друга.

ВЖК растворяются в органических растворителях, но нерастворимы в воде. Однако они растворяются в водных растворах едких щелочей, образуя соли:

$$\underset{\text{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH} + NaOH \rightarrow \underset{\substack{\text{стеарат натрия} \\ \text{(мыло)}}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O$$

Таблица 11. **Физические свойства некоторых высших жирных кислот (ВЖК)**

Кислота	Формула	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С/кПа	d_4 (°С)
Лауриновая	$C_{11}H_{23}COOH$	44	225/13,3	0,868(50)
Миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$	54	250/13,3	0,858(60)
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	63	271/13,3	0,853(62)
Маргариновая (гептадекановая)	$C_{16}H_{33}COOH$	60,6	227/13,3	0,858(60)
Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	69,4	287/13,3	0,849(60)
Рицинолевая (гидроксиолеиновая)	$C_{17}H_{32}(OH)COOH$	5—7	227/1,3	0,949(15)
Олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	16	286/13,3	0,895(18)
Линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$	—5	230/2,1	0,902(20)
Линоленовая	$C_{17}H_{29}COOH$	—11	232/1,2	0,905(20)
Элеостеариновая:	$C_{17}H_{29}COOH$			
цис-форма		47	235/1,6	—
транс-форма		72	—	—
Арахидоновая	$C_{19}H_{31}COOH$	49,5	—	—

Такие соли высших жирных кислот называют *мылами*. Мыла делятся на растворимые в воде и нерастворимые. Натриевые и калиевые мыла в воде растворяются хорошо:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

Растворение идет с частичным гидролизом с образованием раствора гидроксида натрия и свободной жирной кислоты*.

Соли щелочно-земельных элементов (Ca, Mg, Ba) и некоторых тяжелых металлов (например, Pb) — так называемые металлические мыла — в воде нерастворимы. Поэтому моющая способность мыл в жесткой воде, содержащей растворенные соли Ca и Mg, сильно падает. В результате обменной реакции образуются кальциевые или магниевые мыла, нерастворимые в воде, и выпадающие в виде хлопьев:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow \underset{\text{кальциевое мыло}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca} + 2NaCl$$

По этой же причине они плохо мылятся в морской воде. В этом — один из существенных недостатков мыл. Второй их недостаток — в образовании щелочной среды при растворении в воде. Образующаяся щелочная среда (ее легко обнаружить с помощью нескольких капель фенолфталеина, добавленных к мыльному раствору) отрицательно действует на многие ткани при стирке.

Мыла — поверхностно-активные вещества, способные снижать поверхностное натяжение воды, способствуя тем самым смачиванию поверхностей или частиц.

Молекулы мыла R—COONa состоят из двух частей: большого углеводородного радикала, обладающего водоотталкивающими (гидрофобными) свойствами, и полярной карбоксильной группы, растворимой в воде (гидрофильная часть). При растворении в воде эти молекулы будут соответственно и ориентироваться: гидрофобная часть молекулы (R—) выталкивается из воды, а гидрофильная (—COONa) погружается в воду (см. рис. 34). Такая ориентация молекул мыла на границе раздела двух фаз (вода — воздух) и приводит к снижению поверхностного натяжения воды и увеличению моющего действия** мыльного раствора. Растворимость мыл в воде зависит от характера катиона: калиевые мыла растворяются лучше, чем натриевые. От катиона зависит и консистенция мыл: калиевые мыла («зеленое мыло») жидкие, а натриевые твердые. Природа кислоты также играет роль. Растворимость натриевых солей ненасыщенных высших кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.) выше, чем растворимость натриевых солей насыщенных кислот с тем же числом углеродных атомов.

---

* Образовавшаяся кислота при повышенной температуре остается эмульгированной в воде, а при охлаждении водного раствора образует с недиссоциированными молекулами мыла молекулярное соединение $C_{17}H_{35}COOH \cdot C_{17}H_{35}COONa$, выпадающее в осадок.

** Под моющим действием понимают способность моющих веществ и их растворов удалять с отмываемых поверхностей прилипшие частицы грязи и переводить их во взвешенное состояние в виде эмульсий и суспензий.

Соли карбоновых кислот с числом углеродных атомов меньше десяти моющим действием не обладают, а с большим (выше двадцати) трудно растворяются в воде. Поэтому лучшим моющим действием обладают соли высших жирных кислот с C_{12}—C_{18}. Обычное твердое мыло — это смесь натриевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот.

Высшие жирные кислоты (ВЖК) широко используются в промышленности. Основная масса этих кислот идет на производство мыл различного назначения [хозяйственных (от C_{17} и выше) и туалетных (C_{10}—C_{16})], некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ), синтетических высших жирных спиртов. ВЖК применяются в производстве синтетического каучука и резиновых изделий, линолеума, лакокрасочных изделий, смазочных масел и т. д. Применяются они в горнорудной и металлообрабатывающей промышленности. Нашли применение ВЖК и в строительстве. Например, остатки от разгонки жирных кислот на фракции — кубовые остатки*, содержащие ВЖК с C_{20} и выше, используются часто в качестве гидрофобизирующих веществ** для обработки строительных материалов. Так, обычный мел, обработанный кислотами фракции C_{17}—C_{20}, приобретает ряд ценных свойств: он не размокает под действием влаги, не поглощает пары воды из воздуха и обладает отличными теплоизоляционными свойствами. Поэтому гидрофобный мел можно использовать для гидротеплоизоляции теплотрасс, улучшения качества силикатного кирпича, прочность и долговечность которого повышается с уменьшением влагопоглощения. Одновременно улучшаются и его декоративные свойства.

Сульфатированные кубовые остатки обладают гидрофобно-пластифицирующим действием и могут вводиться в строительные растворы (например, при производстве сборных железобетонных плит). Их также можно использовать в качестве отвердителя мономера ФА (см. гл. XV, § 14).

ВЖК и нерастворимые мыла (кальциевые, цинковые и алюминиевые) можно вводить в строительные растворы и бетоны для повышения их водонепроницаемости. Они значительно понижают капиллярный подсос влаги, повышают водонепроницаемость строительных изделий и деталей. Гидрофильные группы (—COOH и —COONa) этих веществ, взаимодействуя с карбонатами или оксидами кальция или магния, которые содержатся в строительных материалах, образуют на их поверхности тонкие слои нерастворимых в воде кальциевых или магниевых мыл, обладающих гидрофобными свойствами. Эти мыла препятствуют проникновению влаги к частицам строительного материала. Большим недостатком, однако, является при этом замедление схватывания цементов и значительное снижение прочности бетона.

ВЖК — хорошие воздухововлекающие добавки, которые используются при изготовлении морозостойкого бетона. Известно, что бетон, содержащий определенное количество воздуха в равномерно распределенных в массе бетона порах, является более морозостойким, чем монолитный бетон. Высшие кислоты применяются и для повышения пластичности бетонной смеси, а также для улучшения ее обрабатываемости. Они позволяют уменьшать расход воды при затворении бетонной массы без ухудшения ее подвижности.

§ 25. Двухосновные (дикарбоновые) предельные и непредельные кислоты

Двухосновные, или *дикарбоновые, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы*: HOOC—R—COOH.

В зависимости от характера радикала R двухосновные кислоты могут быть предельными и непредельными.

---

* Обычно из 1 т окисляемого парафина образуется до 120 кг кубовых остатков.

** Гидрофобизирующие вещества придают другим веществам или предметам водоотталкивающие свойства.

Номенклатура. Первые девять кислот этого ряда имеют тривиальные названия:

$HOOC—COOH$ — щавелевая
$HOOC—CH_2—COOH$ — малоновая
$HOOC—(CH_2)_2—COOH$ — янтарная
$HOOC—(CH_2)_3—COOH$ — глутаровая
$HOOC—(CH_2)_4—COOH$ — адипиновая
$HOOC—(CH_2)_5—COOH$ — пимелиновая
$HOOC—(CH_2)_6—COOH$ — пробковая
$HOOC—(CH_2)_7—COOH$ — азелаиновая
$HOOC—(CH_2)_8—COOH$ — себациновая

По систематической номенклатуре названия двухосновных кислот составляются из названий соответствующих углеводородов и окончания **-диовая** или слов «дикарбоновая кислота»:

$HOOC—COOH$ — щавелевая кислота, этандиновая, или дикарбоновая, кислота

$HOOC—CH_2—COOH$ — малоновая кислота, пропандиновая, или метандикарбоновая, кислота

$HOOC—CH{=}CH—COOH$ — этилен-1,2-дикарбоновая кислота, или бутен-2-диовая, кислота

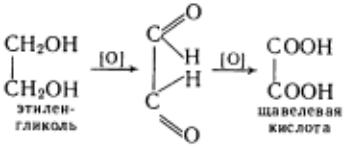
Изомерия предельных двухосновных кислот зависит от строения углеродной цепи, с которой связаны два карбоксила, а непредельных — от положения двойной связи в этой цепи. Кроме этого, непредельные двухосновные кислоты, подобно одноосновным непредельным, могут существовать в виде двух геометрических (*цис-* и *транс-*) изомеров. Например, простейшая двухосновная непредельная кислота $HOOC—CH{=}CH—COOH$ (этилен-1,2-дикарбоновая) существует в *транс*-форме (фумаровая кислота) и *цис*-форме (малеиновая кислота):



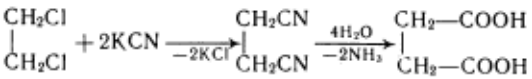
фумаровая кислота (*транс*-изомер)

малеиновая кислота (*цис*-изомер)

Способы получения двухосновных кислот в принципе ничем не отличаются от методов получения одноосновных. Однако при получении дикарбоновых кислот в качестве исходных продуктов применяют соединения с двумя функциональными группами, способными превращаться в карбоксильные:

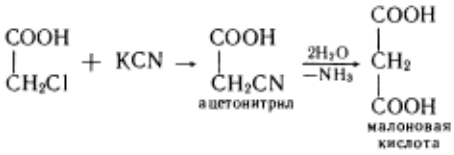


этиленгликоль — глиоксаль — щавелевая кислота

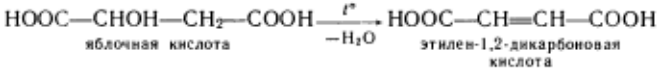


1,2-дихлорэтан — янтарная кислота

Двухосновные кислоты образуются из соединений, уже имеющих одну карбоксильную группу, например:



Для получения двухосновной непредельной кислоты, например этилен-1,2-дикарбоновой, можно использовать яблочную кислоту (двухосновную гидроксикислоту):



Физические свойства некоторых предельных и непредельных двухосновных кислот представлены в табл. 12.

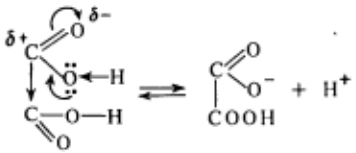
Все двухосновные кислоты — бесцветные кристаллические вещества. Низшие члены гомологического ряда этих кислот хорошо растворяются в воде; с увеличением молекулярной массы растворимость уменьшается.

Химические свойства дикарбоновых кислот определяются присутствием в молекуле двух карбоксильных групп, а в случае двухосновных непредельных кислот еще и двойной связью.

Таблица 12. **Физические свойства некоторых предельных и непредельных двухосновных кислот**

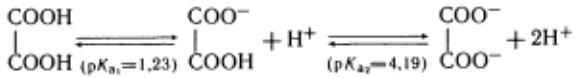
Кислота	Формула	$t_{пл.}$ °C	$t_{кип.}$ °C	d_4^{20}	pK_a (по первой константе)
Щавелевая (этандиовая)	HOOC—COOH	189,5 (безв.)	150 (возг.)	1,900	1,23
Малоновая (пропандиовая)	HOOC—CH_2—COOH	136	Разл.	1,630	2,80
Янтарная (бутандиовая)	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	185	235 (разл.)	1,570	4,17
Глутаровая (пентандиовая)	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	304 (разл.)	1,430	4,34
Адипиновая (гександиовая)	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	150	265 (13,3 кПа)	1,360	4,43
Пимелиновая (гептандиовая)	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105	272 (13,3 кПа)	1,330	4,48
Этилен-1,2-дикарбоновая:	HOOC—CH=CH—COOH				
цис-изомер (малеиновая)		130	135 (переходит в ангидрид)	1,590	1,84
транс-изомер (фумаровая)		287	290	1,630	3,02

Карбоксильные группы, влияя друг на друга, повышают кислотные свойства этих кислот:



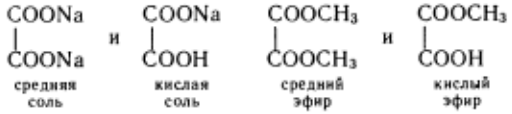
Наиболее сильной в ряду двухосновных кислот является щавелевая кислота (она гораздо сильнее, например, уксусной кислоты).

Для дикарбоновых кислот в водном растворе характерна ступенчатая диссоциация:

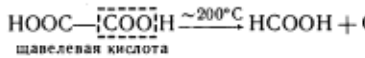


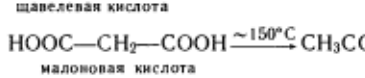
Первая константа диссоциации значительно выше второй.

Химические свойства двухосновных кислот во многом сходны со свойствами одноосновных. Они образуют соли, сложные эфиры, хлорангидриды и т. д. Однако, имея две карбоксильные группы, эти кислоты способны образовывать два ряда производных: кислые и средние соли, кислые и средние эфиры и т. д.:

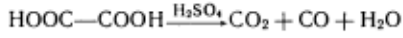


Дикарбоновые кислоты имеют и специфические свойства, которые зависят от взаимного влияния двух карбоксильных групп. Так, при термическом разложении они образуют различные продукты, характер которых определяется взаимным расположением карбоксилов. Кислоты, у которых эти группы находятся рядом (1,2-положение) или расположены через одну метиленовую группу (1,3-положение), при нагревании выше температур плавления подвергаются декарбоксилированию:

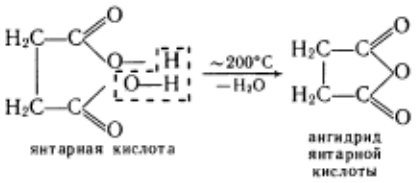




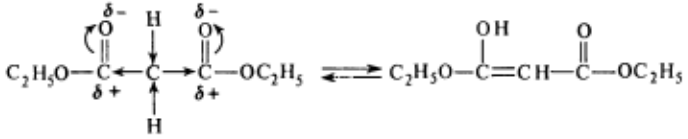
В присутствии концентрированной серной кислоты и при нагревании щавелевая кислота распадается на оксид и диоксид углерода и воду:



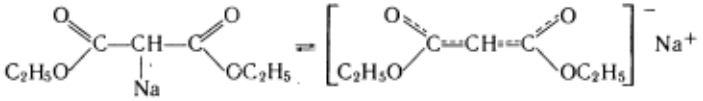
Дикарбоновые кислоты с карбоксильными группами в положениях 1,4 и 1,5 (янтарная и глутаровая кислоты) при нагревании свыше 200°С образуют внутренние циклические ангидриды:



Интересным свойством обладают малоновая кислота и ее сложные эфиры. Водородные атомы метиленовой группы, расположенной между двумя карбонилами, например в диэтиловом эфире малоновой кислоты, имеют довольно высокую подвижность (pK_a=13,5):

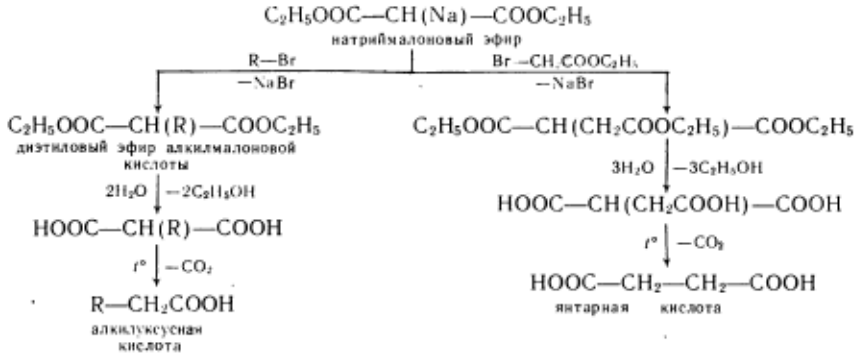


Поэтому, действуя на этот эфир (*малоновый эфир*) металлическим натрием или этилатом натрия, можно получить его натриевое производное — *натриймалоновый эфир:*

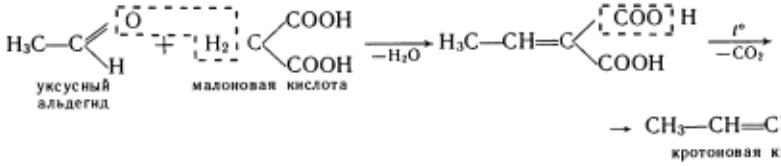


Образующийся при отщеплении натрия анион обладает высокой устойчивостью за счет делокализации отрицательного заряда по цепи, состоящей из пяти атомов.

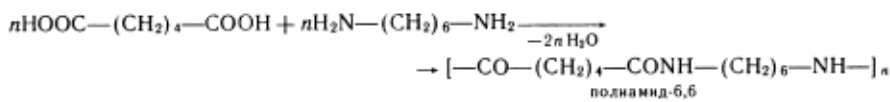
Взаимодействие натриймалонового эфира с галогеналкилами или галогензамещенными карбоновыми кислотами и последующий гидролиз и декарбоксилирование образующихся затем соединений приводят к получению одноосновных и двухосновных кислот:



Активная метиленовая группа малоновой кислоты может вступать в реакцию конденсации с альдегидами и кетонами с образованием α, β-ненасыщенных кислот (реакция Кнёвенагеля):

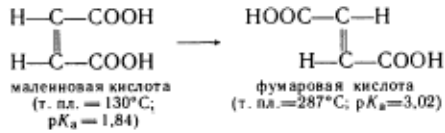


Отдельные представители. Интересным представителем ряда предельных двухосновных кислот является *адипиновая кислота,* имеющая большое значение для получения полимерных соединений. Вступая в поликонденсацию с диамином — *гексаметилендиамином* $H_2N—(CH_2)_6—NH_2$, адипиновая кислота образует высокомолекулярный продукт — полиамид-6,6:

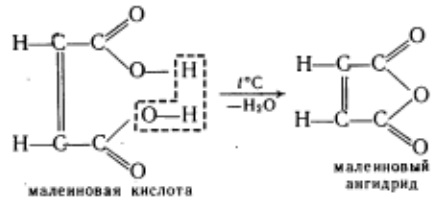


В этом полимере, как и в белковых веществах, полиметиленовые группы связаны амидными группировками —CO—NH—, характерными для белковых веществ. Из него изготавливают ценное синтетическое волокно — *анид.*

Важным представителем двухосновных непредельных кислот является *этилен-1,2-дикарбоновая кислота,* существующая в двух изомерах. Один из них — *малеиновая кислота* (*цис*-изомер) менее устойчив, чем второй — *фумаровая кислота* (*транс*-изомер). Под влиянием следов иода или брома, при освещении или нагревании малеиновая кислота способна переходить в более устойчивую форму — фумаровую кислоту:

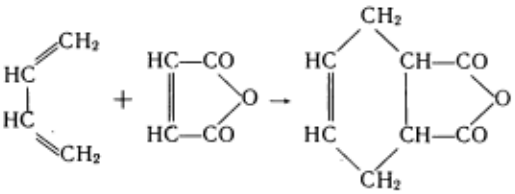


Малеиновая кислота, у которой две карбоксильные группы находятся в *цис*-положении, при нагревании образует ангидрид:



Эта реакция является подтверждением *цис*-строения малеиновой кислоты: только рядом расположенные карбоксильные группы способны к отщеплению молекулы воды с образованием циклического продукта.

Малеиновый ангидрид — очень активное соединение. Он охотно вступает в реакции диенового синтеза в качестве диенофила:



ангидрид тетрагидрофталевой кислоты

Малеиновый ангидрид используют в качестве отвердителя эпоксидных полимеров, в производстве полимеров, фармацевтических препаратов, присадок и т. д. Основное его количество расходуется на производство полиэфирных полимеров. Получают этот ангидрид в промышленности парофазным окислением углеводородов (например, бензола) кислородом воздуха над ванадиевым катализатором.

Фумаровая и малеиновая кислоты во многих химических реакциях довольно схожи. Они одинаково присоединяют по двойной связи водород, галогены, галогеноводороды и т. д., а за счет карбоксильных групп одинаково образуют соли, сложные эфиры, амиды и другие производные.

Двухосновные кислоты находят разнообразное применение в различных областях промышленности.

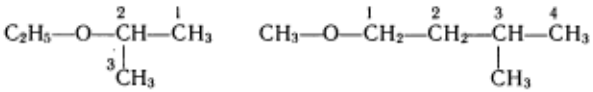
ЭФИРЫ

§ 26. Простые эфиры (оксиды алкилов)

Простые эфиры — это органические соединения, в которых два углеводородных радикала связаны между собой атомом кислорода (кислородным мостиком): R—O—R′. Например:

$CH_3—O—CH_3$ — диметиловый эфир*, метоксиметан
$C_2H_5—O—C_2H_5$ — диэтиловый эфир, этоксиэтан
$CH_3—O—C_2H_5$ — метилэтиловый эфир, метоксиэтан

Номенклатура простых эфиров обычно связана с названием углеводородных радикалов, соединенных с кислородом; по систематической номенклатуре — по названию предельного углеводорода, с которым связана алкоксигруппа (R—O—):



2-этоксипропан

1-метокси-3-метилбутан

* Если радикалы одинаковые, то приставку ди- часто опускают: метиловый эфир, этиловый эфир и т. д.

Изомерия простых эфиров зависит от изомерии радикалов, связанных с кислородом:

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$ — метилпропиловый эфир, 1-метоксипропан

$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ — диэтиловый эфир, этоксиэтан

$CH_3—O—CH(CH_3)_2$ — метилизопропиловый эфир, 2-метоксипропан

Получение. Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем.

1. Дегидратацией спиртов под влиянием минеральных кислот (например, серной):

$$C_2H_5O\boxed{H + HO}C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5—O—C_2H_5}$$

Механизм этой реакции можно представить так:

$$C_2H_5—\ddot{O}—H + H^+ \rightarrow \underset{\text{оксониевое соединение}}{C_2H_5—\overset{+}{O}H_2} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{карбкатион}}{[C_2H_5]^+} \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$\rightarrow \underset{\substack{\text{двухзамещенное производное оксония}}}{C_2H_5—\overset{+}{O}(H)—C_2H_5} \xrightarrow[-H^+]{} \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5—O—C_2H_5}$$

2. Взаимодействием галогеналкилов с алкоголятами:

$$CH_3—\boxed{I + Na}—OC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{метилэтиловый эфир}}{CH_3—O—C_2H_5} + NaI$$

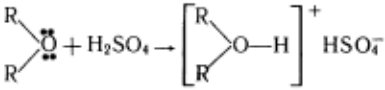
Химические свойства. Простые эфиры — довольно инертные вещества. В отличие от сложных эфиров они (за некоторым исключением*) не гидролизуются. На холоду простые эфиры не взаимодействуют с металлическим натрием, PCl_5 и большинством разбавленных минеральных кислот. Однако концентрированные кислоты (H_2SO_4, HI) даже на холоду разлагают эти эфиры, а металлический натрий при нагревании их расщепляет:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 \begin{cases} \xrightarrow{H_2SO_4\ (конц.)} \underset{\text{диэтилсульфат}}{C_2H_5O—SO_2—OC_2H_5} + H_2O \\ \xrightarrow{HI\ (конц.)} C_2H_5OH + C_2H_5I \\ \xrightarrow{2Na,\ t^\circ} C_2H_5ONa + \underset{\text{этилнатрий}}{C_2H_5Na} \end{cases}$$

Неподеленная пара электронов атома кислорода в эфире способна взаимодействовать с протоном сильной кислоты, образуя непрочное оксониевое соединение:

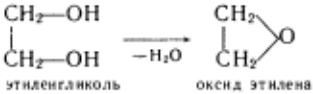
---

* Непредельные простые эфиры, например алкилвиниловые, легко гидролизуются в кислой среде: $R—O—CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R—OH + CH_3—\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}}$.



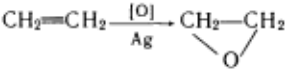
сульфат диалкилоксония

Близко к простым эфирам стоят *циклические простые эфиры (эпоксисоединения)*. Их можно рассматривать как продукты внутримолекулярной дегидратации гликолей:

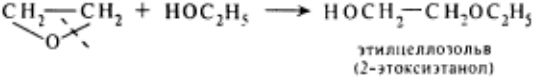


этиленгликоль оксид этилена

Оксид этилена в промышленности получают прямым каталитическим окислением этилена:



Все реакции, связанные с присоединением к оксиду этилена, идут с разрывом связи С—О, например:



этилцеллозольв
(2-этоксиэтанол)

Оксид этилена — высокореакционноспособное вещество. Он может полимеризоваться, образуя полиэтиленоксид (см. с. 111). Полиэтиленоксид — прекрасная пластифицирующая добавка для бетонной смеси.

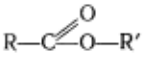
Отдельные представители. Наиболее важным представителем простых эфиров является *диэтиловый эфир* $C_2H_5—O—C_2H_5$ — очень подвижная, крайне огнеопасная жидкость с сильным характерным запахом. Т. кип. 34,6°С. Его пары в 2,5 раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывоопасные смеси. Кроме того, он легко образует с кислородом воздуха пероксид, который также крайне взрывоопасен. Для разложения этого пероксида достаточно взболтать эфир с раствором едкой щелочи или железного купороса. Этиловый эфир применяется в качестве растворителя, в производстве бездымного пороха, коллодия и искусственного шелка. Широко используется в медицине.

Этилцеллозольв — ценный растворитель для нитро- и ацетилцеллюлозы, природных и синтетических полимеров, лаков и эмалей. Применяется для пропитки древесины и удаления лаковых покрытий.

§ 27. Сложные эфиры органических и минеральных кислот

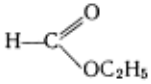
Сложные эфиры органических кислот можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, или как про-

дукт замещения гидроксильного водорода в спиртах на кислотный радикал органической кислоты (ацил):

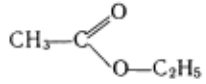


В состав сложных эфиров могут входить низкомолекулярные и высокомолекулярные, предельные и непредельные органические кислоты и спирты.

Номенклатура сложных эфиров обычно складывается из названий кислот и спиртов, остатки которых содержатся в их молекулах. По систематической номенклатуре сложные эфиры называют, прибавляя в качестве приставки название спиртового радикала к названию кислоты, в котором окончание **-овая** заменяется на **-оат**:



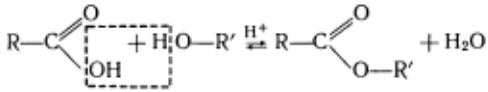
муравьиноэтиловый эфир, или этилформиат (этилметаноат)



уксусноэтиловый эфир, или этилацетат (этилэтаноат)

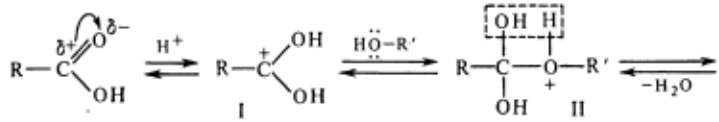
Изомерия сложных эфиров определяется изомерией углеводородных радикалов кислот и спиртов, участвующих в их образовании.

Получают сложные эфиры органических кислот чаще всего из природных продуктов, а также реакцией *этерификации* — взаимодействием кислоты и спирта в присутствии минеральной кислоты (например, серной) или $SiCl_4$:



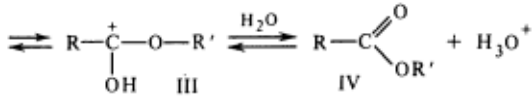
С помощью радиоактивного изотопа кислорода (^{18}O), введенного в молекулу спирта, было доказано, что выделение молекулы воды в результате реакции этерификации происходит за счет гидроксила карбоксильной группы кислоты и атома водорода гидроксильной группы спирта.

Механизм реакции этерификации можно представить в таком виде:



I — карбкатион

II — неустойчивый промежуточный комплекс



III — карбкатион сложного эфира

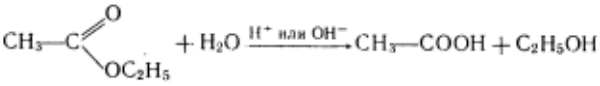
IV — сложный эфир

Кислород карбонильной группы, присоединяя протон минеральной кислоты (катализатор), образует карбониевый ион I, который подвергается нуклеофильной атаке молекулой спирта. В результате этого образуется неустойчивый промежуточный комплекс II, распадающийся сразу же с выделением молекулы воды. Возникший карбкатион сложного эфира III, отщепляя протон, дает сложный эфир IV.

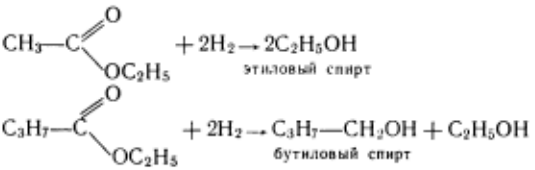
Реакция этерификации обратима. Скорость этой реакции зависит от строения кислот и спиртов. При одной и той же кислоте скорость этерификации первичных спиртов в два раза выше, чем вторичных, и во много раз выше, чем третичных. При одном и том же спирте кислоты по скорости этерификации можно расположить в ряд:

$$R{-}CH_2{-}COOH > R_2CH{-}COOH > R_3C{-}COOH$$

Химические свойства. *Реакция гидролиза (омыление).* Эта реакция — обратная реакции этерификации. Протекает она в кислой или щелочной среде:



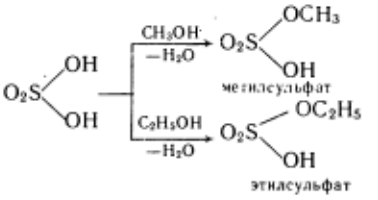
Восстановление. При восстановлении сложных эфиров образуется смесь двух спиртов:



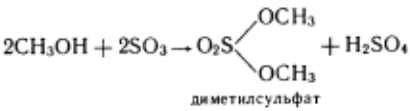
Образование амидов кислот. При взаимодействии сложных эфиров с аммиаком образуются *амиды.*

Многие сложные эфиры органических кислот используют в качестве отдушек и растворителей.

В образовании сложных эфиров могут принимать участие не только органические кислоты, но и минеральные. Из эфиров серной кислоты наибольшее значение имеют *метил-* и *этилсульфаты* (алкилсерные кислоты):



Метил- и этилсульфаты являются кислыми эфирами серной кислоты. При действии дымящей серной кислоты на избыток спирта образуются средние эфиры:



диметилсульфат

Алкиловые эфиры серной кислоты применяют в качестве алкилирующих средств.

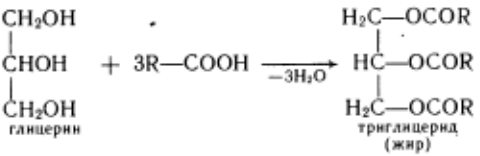
Из эфиров азотной кислоты практическое значение имеют *тринитрат глицерина* (нитроглицерин) и *динитрат гликоля.*

Эфиры фосфорной кислоты, имеющие важное биологическое значение, например производные алкилфосфоновой кислоты, будут рассмотрены в гл. IV.

§ 28. Жиры и воски. Олифы

Жиры играют исключительно важную биологическую роль в жизни животного и растительного мира.

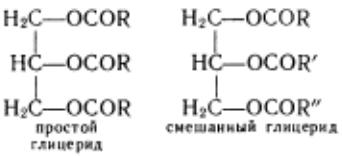
Состав, строение. Классификация. Жиры — это смесь сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот. В образовании сложных эфиров, входящих в состав жиров, могут принимать участие разные высшие жирные кислоты, но из спиртов — только один — *глицерин.* Поэтому эти эфиры называют *глицеридами:*



глицерин — триглицерид (жир)

В жирах лишь около 10% от общей массы приходится на остаток глицерина. Остальное составляют входящие в его состав остатки высших жирных кислот. Как правило, природные жиры представляют собой смеси глицеридов различных кислот. Чаще всего встречаются кислоты с C_{16}—C_{18}. Они могут быть предельными и непредельными (пальмитиновая и стеариновая, а также олеиновая, линолевая и линоленовая).

Глицериды, содержащие кислотные остатки (ацилы) одинаковых кислот, называют *простыми.* Если в состав глицеридов входят ацилы разных кислот, то их называют *смешанными:*

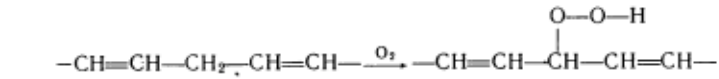


простой глицерид — смешанный глицерид

Встречаются жиры, триглицериды которых состоят одновременно из насыщенных и ненасыщенных кислот. Например, свиной жир (сало) состоит в основном из триглицеридов олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, а коровье масло — из триглицеридов олеиновой, пальмитиновой и масляной кислот.

Жидкие жиры обычно называют маслами*. Глицериды насыщенных кислот — твердые соединения, а ненасыщенных — жидкие. Поэтому растительные масла, в состав глицеридов которых входят непредельные кислоты, чаще всего — жидкие продукты.

Химические свойства. *Окисление жиров.* Растительные масла, содержащие глицериды ненасыщенных кислот с двумя и более двойными связями, при окислении на воздухе образуют прозрачную пленку — *линоксин*. Такие масла называют *высыхающими*, хотя при этом масло не высыхает в буквальном смысле слова, а, поглощая кислород, самоокисляется. На первой стадии такого окисления образуются гидропероксидные группировки:



Затем при помощи пероксидных мостиков (—О—О—) отдельные молекулы ненасыщенных глицеридов объединяются между собой с образованием пространственной полимерной структуры. При этом масса масла, нанесенного на поверхность предмета, увеличивается на 11—18%. Масло высыхает (окисляется) тем легче, чем более ненасыщенными являются кислотные остатки, входящие в состав его глицеридов. По этому признаку все растительные масла делятся на *высыхающие* (тунговое, льняное, маковое, ореховое, конопляное, в состав глицеридов которых входят линолевая, линоленовая и элеостеариновая кислоты), *полувысыхающие* (подсолнечное, соевое, хлопковое, содержащие в своих глицеридах меньшее количество кислот с большой степенью ненасыщенности) и, наконец, *невысыхающие* (оливковое, арахисовое, миндальное, пальмовое, кокосовое, глицериды которых состоят в основном из олеиновой и эруковой кислот).

Процесс высыхания можно значительно ускорить, если к высыхающим маслам добавить специальные ускорители — *сиккативы* (соли свинца, марганца, кобальта). Наиболее активными являются кобальтовые сиккативы. Нагревая масла с такими добавками, получают *олифы*.

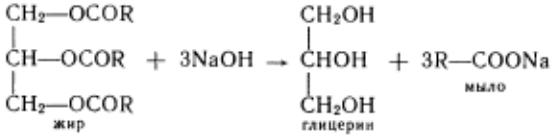
В зависимости от исходного сырья и химического состава олифы делятся на *натуральные* (их готовят из высыхающих масел с добавлением сиккативов), *полунатуральные* (получают на основе сгущенных растительных масел и жиров, а также из сополимеров и полиэфиров с последующим добавлением сиккативов) и *синтети-*

* Исключением является жидкий жир печени трески, который называют рыбьим жиром. В то же время коровье масло — твердое.

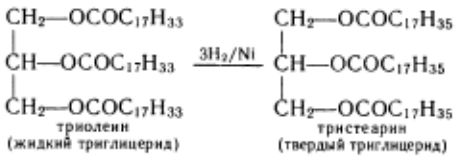
ческие (на основе продуктов переработки нефти, угля, сланцев, отходов производства синтетического каучука и др.).

Олифы применяют для изготовления и разведения густотертых красок, шпаклевок и для грунтовки окрашиваемой поверхности. Краски, изготовленные на основе олифы, являются одним из основных средств защиты металлов от атмосферной коррозии (например, крыши зданий), а дерева от гниения. Олифы используют для декоративной отделки внешней и внутренней поверхности объектов и изделий. Высококачественную олифу можно изготовить из *касторового масла,* в состав глицерида которого входит рицинолевая кислота (гидроксиолеиновая). Реакцией дегидратации из этой кислоты можно получить высыхающую линолевую кислоту. Таким образом, из невысыхающего касторового масла образуется высыхающая касторовая олифа, пригодная для выполнения малярных работ.

Гидролиз, или омыление жиров. Под влиянием воды и высокой температуры или минеральных кислот (и щелочей), а также ферментов (липаза) может происходить процесс гидролиза жиров. При омылении щелочью получают глицерин и соли высших жирных кислот — мыла (отсюда и название процесса гидролиза — омыление):

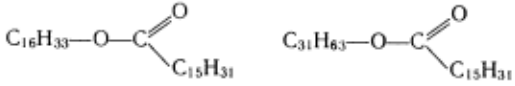


Гидрогенизация жиров (гидрирование). Этот процесс протекает в присутствии катализатора — мелкораздробленного никеля:



При этом жидкие растительные масла переходят в твердые. Впервые метод получения твердых жиров гидрированием жидких был разработан С. А. Фокиным. Полученные этим методом твердые жиры (саломас) применяют не только для технических целей, но и для производства пищевого жира — маргарина.

Воски. Это жироподобные вещества растительного и животного происхождения. По химическому составу воски — также сложные эфиры. Однако в их состав вместо глицерина входят одноатомные высокомолекулярные спирты — цетиловый, мирициловый или цериловый:



По внешнему виду, по физическим свойствам и по источникам происхождения жиры и воски имеют много общего. Существует очень простой способ, с помощью которого можно легко отличить воск от жира. При сильном нагревании жир издает едкий запах акролеина, а воск имеет при этом приятный запах.

Воски могут быть растительного происхождения (карнаубский, пальмовый, хлопковый), животного (спермацет) и ископаемого (торфяные воски).

Воски очень устойчивы к воздействию многих химических реагентов и практически не изменяются при длительном хранении.

Жиры и воски применяют во многих сферах деятельности человека. Прежде всего жиры являются одним из основных продуктов питания. Применяются они и в технике. Используют жиры в производстве высококачественных мыл, косметических изделий, глицерина, олифы, смазочных масел и в качестве лекарственных препаратов. В виде растворов и эмульсий жиры (непригодные для пищи) применяют в строительстве в качестве гидрофобных соединений. Растворы воска в скипидаре применяют в качестве *мастик* для натирания паркетных полов, мебели. Воск используют для приготовления электроизоляционных материалов, политур, лаков и т. д.

ГЛАВА IV

Элементорганические соединения

Атом углерода способен образовывать химическую связь почти со всеми элементами периодической системы. *Соединения, в молекулах которых атом углерода непосредственно связан с атомом элемента, называют элементорганическими.* Они составляют особую область химической науки — *элементорганическую химию*, которая находится на границе между химией органической и неорганической. При этом соединения углерода с некоторыми элементами, называемыми «органогенами» (C, H, O, N, S), считают просто органическими.

Свойства элементорганических соединений определяются природой элемента, связанного с углеродом. По характеру связи С—Э (Э — элемент) все элементорганические соединения делят на две группы: производные непереходных и переходных элементов.

Элементорганические соединения, имеющие ковалентную связь С—Э, являются производными непереходных элементов. В их образовании принимают участие электроны внешней оболочки атома, т. е. *s*- и *p*-электроны.

В этом разделе будут рассмотрены только органические производные непереходных элементов — наиболее важные и хорошо изученные *металлорганические соединения*. В результате высокой реакционной способности многие из этих соединений имеют большое значение в органической химии. У этих соединений связь С—Э (σ-связь), в зависимости от природы непереходных элементов, может сильно различаться по своей полярности (от обычной ковалент-

ной связи до полярной и даже — ионной). Это определяет реакционную способность таких соединений. Исходя из этого все элементорганические соединения непереходных элементов можно разделить на три группы.

1. Соединения элементов с бóльшей электроотрицательностью, чем углерод. Например, органические производные фосфора, мышьяка и др., где электронное облако в результате поляризации смещено в сторону атома элемента: $\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{Э}$.

2. Соединения элементов с меньшей электроотрицательностью, чем углерод. Это касается в основном органических производных металлов (металлорганические соединения). В этом случае электронное облако смещено в сторону углерода: $\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta+}{Э}$. От величины такого смещения зависит реакционная способность элементорганических соединений.

3. Соединения с неполярной или малополярной связью С—Э. Такую связь с углеродом образует, например, кремний.

Таким образом, химическое поведение элементорганических соединений может быть различным. Одни из них довольно инертные соединения, а другие — высокореакционные.

Металлорганические соединения (МОС) по своему строению делят на простые, например $Zn(CH_3)_2$, и смешанные C_2H_5MgBr.

Номенклатуру этих соединений составляют из названий радикалов, связанных с элементом, и названия самого элемента (для простых элементорганических соединений): $CH_3—Na$ — метилнатрий; $(C_2H_5)_2Zn$ — диэтилцинк; или названия радикала, элемента и галогена (или остатка) — в случае смешанных элементорганических соединений: C_2H_5MgCl — хлоридмагнийэтил.

§ 1. Органические соединения элементов I группы

В органических соединениях щелочных металлов связь С—Me (Me — металл) сильно поляризована и большинство из них (кроме литийорганических соединений) представляют собой ионные образования, имеющие солеобразный характер. Они легко окисляются и самовоспламеняются на воздухе; с водой, спиртами и аминами реагируют со взрывом. Высокая активность этих соединений делает их удобными полупродуктами в органическом синтезе.

Литийалкилы образуются при взаимодействии галогеналкилов с литием:

$$2Li + C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5Li + LiCl$$

Натрийалкилы часто получают из ртутьорганических соединений:

$$Hg(CH_3)_2 + 2Na \rightarrow 2CH_3—Na + Hg$$

Литий- и натрийорганические производные находят широкое практическое применение. В органических синтезах они могут заменять реактивы Гриньяра, а при получении высокомолекулярных соединений используются в качестве катализаторов. Так, бутиллитий применяют в производстве синтетического каучука при полимеризации бутадиеновых углеводородов.

С помощью органических производных щелочных металлов можно получать другие элементорганические соединения, например:

$$2R—Li + ZnCl_2 \rightarrow R_2Zn + 2LiCl$$

$$3R—Li + AlCl_3 \rightarrow R_3Al + 3LiCl$$

$$4R—Li + SiCl_4 \rightarrow R_4Si + 4LiCl$$

Поэтому производство органических соединений элементов I группы налажено в промышленных масштабах.

Большую роль в развитии химии органических соединений щелочных металлов сыграли работы русских химиков и в первую очередь П. П. Шорыгина.

§ 2. Органические соединения элементов II группы

Из органических производных элементов II группы следует более подробно остановиться на соединениях магния, которые довольно широко применяют в различных синтезах.

Эти соединения получают при взаимодействии металлического магния с галогеналкилами в среде безводного («абсолютного») эфира:

$$R—Br + Mg \xrightarrow{\text{эфир (безводн.)}} R—Mg—Br$$

Эта реакция называется *реакцией Гриньяра* (по имени В. Гриньяра — французского химика, получившего Нобелевскую премию за открытие и применение магнийорганических соединений).

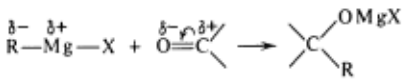
Эфирные растворы магнийорганических соединений, образующиеся в результате этой реакции, называются *реактивами Гриньяра.*

Эфир в реакциях Гриньяра играет роль растворителя и катализатора, а также образует с магнийорганическими соединениями комплексы (А. П. Терентьев).

Однако работа с этиловым эфиром в значительных количествах представляет большую опасность. Сотрудникам Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР удалось показать, что многие первичные галогеналкилы при определенных условиях могут реагировать с магнием в соответствующих углеводородах (вместо эфира).

Связь C—Mg поляризована с образованием частичного отрицательного заряда на атоме углерода, в результате чего он проявляет нуклеофильный и основный характер в реакциях замещения (I) и присоединения (II):

$$\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Mg}—X + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R—H + MgX_2 \qquad (I)$$



(II)

Рассмотрим некоторые типичные реакции реактивов Гриньяра.

1. Реактивы Гриньяра реагируют со всеми соединениями, содержащими активный водород (вода, спирты, фенолы, кислоты, аммиак, первичные и вторичные амины), с образованием углеводородов:

$$\boxed{CH_3}—MgCl + \boxed{H}—OH \rightarrow CH_4 + Mg(OH)Cl$$

На этом основан метод количественного определения таких соединений (метод Л. А. Чугаева — Ф. В. Церевитинова).

2. При окислении растворов Гриньяра в мягких условиях образуются пероксидные соединения, переходящие затем в спирты:

$$R{-}MgCl + O_2 \rightarrow R{-}OOMgCl \xrightarrow{R-MgCl} 2R{-}OMgCl \xrightarrow[-2MgCl_2]{2HCl} 2R{-}OH$$

3. В результате присоединения диоксида углерода к реактивам Гриньяра и последующего разложения можно получить карбоновые кислоты:

$$R{-}MgCl + CO_2 \rightarrow R{-}COOMgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{2HCl} R{-}COOH$$

4. Взаимодействие магнийорганических соединений с карбонилсодержащими соединениями ведет к образованию спиртов. С формальдегидом в этих условиях можно получать первичные спирты, а используя другие альдегиды и кетоны (например, ацетальдегид и ацетон), — соответственно вторичные и третичные спирты:

$$H{-}\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + CH_3MgI \rightarrow CH_3CH_2OMgI \xrightarrow[-Mg(OH)I]{H_2O} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3{-}\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_2CHOMgI \xrightarrow[-Mg(OH)I]{H_2O} (CH_3)_2CHOH$$

$$CH_3COCH_3 + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3COMgI \xrightarrow[-Mg(OH)I]{H_2O} (CH_3)_3COH$$

5. Магнийорганические соединения используют для синтеза других элементорганических соединений, например ртутьорганических:

$$CH_3MgCl + HgCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{} CH_3HgCl \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_2Hg + MgCl_2$$

Таким образом, с помощью магнийорганических соединений можно получить большое число органических веществ, относящихся ко многим классам органических соединений.

Из других органических производных элементов II группы следует сказать о цинк- и ртутьорганических соединениях. Они имеют меньшее значение, что связано прежде всего с относительной сложностью их синтеза (например, цинкорганических соединений). Однако эти соединения могут быть использованы для получения многих органических веществ, например спиртов. По реакционной способности цинкорганические соединения значительно уступают магнийорганическим соединениям. В обычных условиях они не реагируют с диоксидом углерода, очень чувствительны к действию влаги и часто воспламеняются на воздухе. Реакции цинкалкилов с водой, спиртами, кислородом в основном подобны реакциям с реактивами Гриньяра, но менее удобны в обращении. В последнее время цинкорганические соединения используют в качестве катализаторов при реакциях полимеризации.

Еще меньшей химической активностью обладают ртутьорганические производные. Но они могут служить для получения некоторых элементорганических соединений в лабораторной практике:

$$(CH_3)_2Hg + 2Li \rightarrow 2CH_3{-}Li + Hg$$

Ртутьорганические соединения обладают значительной бактерицидной и фунгицидной активностью. Препараты, содержащие эти соединения, применяют для защиты подводных частей морских судов от водорослей и моллюсков. С этой целью их добавляют в краску, которой окрашивают корпус судна.

§ 3. Органические соединения элементов III группы

Общая формула таких соединений R_3Me. Связь C—Me по сравнению с производными элементов II группы менее поляризована. Из органических соединений этой группы практическое применение нашли производные алюминия — алюминийтриалкилы. Они отличаются высокой реакционной способностью. Особое значение имеет триэтилалюминий $Al(C_2H_5)_3$. Для его получения применяют следующие способы.

1. Взаимодействие галогеналкилов с алюминием (промышленный способ):

$$3C_2H_5Cl + 2Al \rightarrow (C_2H_5)_2AlCl + C_2H_5AlCl_2 \xrightarrow{3Na} (C_2H_5)_3Al + 3NaCl + Al$$

2. Действие галогеналкилов на алюминий-магниевые сплавы:

$$6C_2H_5Cl + Al_2Mg_3 \rightarrow 2Al(C_2H_5)_3 + 3MgCl_2$$

3. Прямой синтез (К. Циглер, 1955):

$$2Al + 6CH_2{=}CH_2 + 3H_2 \xrightarrow[5МПа]{120^\circ C} 2Al(C_2H_5)_3$$

Важное практическое применение алюминийтриалкилы имеют в качестве полимеризующих агентов при производстве некоторых полимеров (гл. XIII).

Реакцию полимеризации алкенов под влиянием триалкилалюминия можно представить в виде схемы:

$$Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{CH_2=CH_2} (C_2H_5)_2Al{-}CH_2{-}CH_2{-}C_2H_5 \xrightarrow{nCH_2=CH_2} Al\begin{cases}(C_2H_4)_x{-}C_2H_5\\(C_2H_4)_y{-}C_2H_5\\(C_2H_4)_z{-}C_2H_5\end{cases}$$

Образующиеся высшие алюминийтриалкилы при гидролизе дают смесь *н*-углеводородов с четным числом углеродных атомов. Однако эти углеводороды имеют сравнительно небольшую молекулярную массу. Для получения высокомолекулярных полимеров, имеющих регулярное строение, был предложен катализатор (К. Циглер, Дж. Натта), в состав которого наряду с триалкилалюминием входит соль титана $TiCl_4$, увеличивающая во много раз полимеризующую активность триалкилалюминия. Под влиянием такого катализатора полимеризация, например, этилена идет при обычном или небольшом давлении.

Высшие алюминийтриалкилы также являются ценными полупродуктами для органического синтеза. По своей реакционной способности они не уступают даже реактивам Гриньяра. Например,

при их окислении и последующем гидролизе образуются высшие первичные спирты, содержащие до 20 углеродных атомов:

$$Al[(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 \xrightarrow[20-60^\circ C]{[O]} Al[O(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 \xrightarrow{3H_2O}$$
$$\rightarrow 3C_2H_5(CH_2CH_2)_nOH + Al(OH)_3$$

При действии на алюминийтриалкилы диоксида углерода можно получить и высшие жирные кислоты:

$$Al[(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 + 3CO_2 \rightarrow Al[COO(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{3H_2O} 3C_2H_5(CH_2CH_2)_nCOOH + Al(OH)_3$$

§ 4. Органические соединения элементов IV и V групп

Органические соединения элементов IV группы отличаются по своей реакционной способности от органических производных элементов первых трех групп. Являясь электрононасыщенными, они не взаимодействуют со многими веществами (кислородом, галогенами, карбонилсодержащими соединениями).

Широко применяемые в строительстве и многих других областях промышленности кремнийорганические соединения будут подробно рассмотрены дальше. Что же касается свинец- и оловоорганических соединений, то наиболее известен тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, используемый в качестве антидетонатора для моторного топлива. В промышленности его получают взаимодействием натрийсвинцового сплава с хлористым этилом:

$$4C_2H_5Cl + Pb + 4Na \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl$$

Свинец- и оловоорганические соединения в последнее время находят применение в качестве инсектицидов и фунгицидов. Например, на основе этих соединений можно получать полимерные вещества, обладающие высокой активностью по отношению к плесневым грибкам и микробам. Поэтому их можно использовать как защитные покрытия для металлов, древесины, бетона, текстильных и других материалов. Краски и лаки на их основе применяют для защиты подводных частей судов от обрастания морскими организмами. Стекло, металл, дерево и другие строительные материалы, покрытые такими веществами, приобретают высокую стойкость к действию плесневых грибков в тропических условиях.

Из органических соединений элементов V группы широко известны производные фосфора. Это низшие *алкилфосфины* ($R—PH_2$, R_2PH, R_3P) и производные *фосфоновых* и *фосфиновых* кислот.

Первичные и вторичные алкилфосфины получают согласно следующим реакциям:

$$2R—I + 2PH_4I + ZnO \xrightarrow{150-180^\circ C} 2R—PH_2 \cdot HI + ZnI_2 + H_2O$$

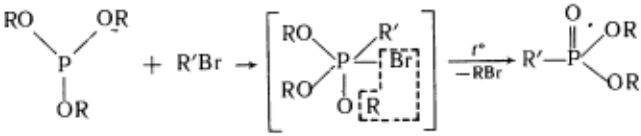
$$2R—I + PH_4I + ZnO \xrightarrow{150-180^\circ C} R_2PH \cdot HI + ZnI_2 + H_2O$$

Образующиеся алкилфосфины при окислении азотной кислотой превращаются в алкилфосфоновые и алкилфосфиновые кислоты:

$$R{-}PH_2 \xrightarrow{[O]} RPO(OH)_2;\quad R_2PH \xrightarrow{[O]} R_2P(O)OH$$

Эти кислоты можно рассматривать как производные ортофосфорной кислоты $P(O)(OH)_3$, в молекуле которой одна или две гидроксильные группы замещены на алкильные.

Действуя галогеналкилом на эфиры фосфористой кислоты, получают эфиры алкилфосфоновой кислоты:



Эта реакция известна под названием «перегруппировки Арбузова». В результате этой реакции образуется фосфор-углеродная связь, а трехвалентный фосфор переходит в пятивалентный. С помощью перегруппировки Арбузова получают различные фосфорорганические соединения.

Многие фосфорорганические соединения обладают очень высокой физиологической активностью. Некоторые из них находят применение в качестве сильнейших инсектицидов, например *хлорофос* $CCl_3{-}CH(OH){-}PO(OCH_3)_2$.

§ 5. Кремнийорганические соединения

Среди элементорганических соединений элементов IV группы кремнийорганические занимают особое место. Они обладают целым комплексом разнообразных и полезных свойств и применяются во многих отраслях народного хозяйства — в машиностроении, строительстве, металлургии, сельском хозяйстве, медицине и др. Кремнийорганические соединения используют в качестве гидрофобных веществ, гидравлических жидкостей, высокотемпературных смазок, теплоносителей, герметиков, диэлектриков и эластомеров. Они незаменимы при пропитке различных материалов, приготовлении полировочных паст, замазок и цементов, влагостойких эмалей, красок, клеев и отвердителей. Особенно широко применяют кремнийорганические соединения в строительстве для придания конструкциям и строительным материалам гидрофобных свойств, повышения коррозионной стойкости и морозостойкости бетонов и железобетонных конструкций, улучшения пластификации бетонной смеси. Используют их и в качестве основного компонента долговечных красок и герметизирующих материалов.

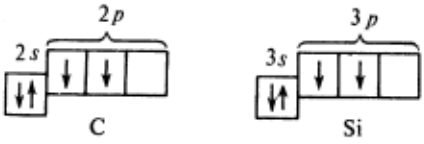
Начало исследованию кремнийорганических соединений было положено Д. И. Менделеевым. В 1845 г. французский химик Эбельман получил первое органическое соединение кремния — *тетраэтоксисилан* $Si(OC_2H_5)_4$, а в 1863 г. Фридель и Крафтс синтезировали *тетраэтилсилан* $Si(C_2H_5)_4$. Однако кремний в отличие от углерода не образует длинных устойчивых полимерных цепей; кремнийорганиче-

ские соединения не обладают таким многообразием и многочисленностью, как соединения углерода. Поэтому интерес к химии кремния стал постепенно угасать.

Второе рождение химии кремнийорганических соединений связано с работами ряда советских ученых и прежде всего акад. К. А. Андрианова, который разработал способы замены сравнительно непрочной связи —Si—Si— в цепи кремнийорганических соединений на связь —Si—O—, т. е. впервые получил кремнийорганические соединения, содержащие силоксановые связи. В результате этого химия кремнийорганических соединений стала развиваться бурными темпами и сегодня является важным и перспективным разделом элементорганической химии. Как в СССР, так и за рубежом нет практически ни одной отрасли промышленности, где бы не использовались кремнийорганические материалы.

§ 6. Сравнительная характеристика свойств углерода и кремния

Кремний и углерод, имея одинаковую структуру внешнего электронного слоя, являются аналогами:



Эти элементы образуют сходные по строению простые химические соединения, например:

CH_4 CCl_4 $CHCl_3$ $(C_6H_5)_2CH_2$

SiH_4 $SiCl_4$ $SiHCl_3$ $(C_6H_5)_2SiH_2$

Углерод и кремний обладают восстанавливающими свойствами:

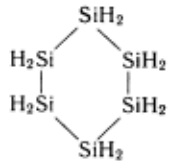
$$Fe \xleftarrow[-SiO_2]{Si} FeO \xrightarrow[-CO_2]{C} Fe$$

Они могут вступать во взаимодействие как с электронодонорными (водород, металлы), так и электроноакцепторными элементами (кислород, галогены, сера и др.). Подобно углероду, кремний образует с металлами очень прочные *силициды* (углерод образует при этом карбиды). Вступая во взаимодействие между собой, они образуют чрезвычайно прочный продукт — карбид кремния (*карборунд*) SiC с температурой разложения 2200°C:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

Как и углерод, кремний может образовывать линейные и циклические соединения, но с ограниченным числом атомов кремния:

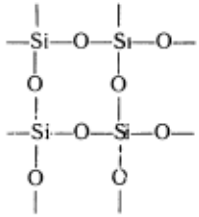
$SiH_3—SiH_2—SiH_2—SiH_2—SiH_3$



Однако между углеродом и кремнием имеются существенные различия, которые выражены более резко, чем их сходство.

Углерод и кремний — основные элементы двух миров — органического и неорганического. Если углерод известен в свободном состоянии (аморфный углерод, графит и алмаз), то кремний в природе существует только в виде соединений с кислородом (SiO_2) и рядом других элементов.

В отличие от углерода элементарный кремний может взаимодействовать при нагревании с галогенами (с фтором даже при комнатной температуре), с водой в присутствии следов щелочи. Поразному ведут себя эти элементы и при окислении. Углерод окисляется энергично с выделением летучих низкомолекулярных продуктов (CO_2 и CO), а кремний — с образованием полимерной оксидной пленки. Процесс окисления кремния идет медленно, и при полном окислении как элементарного кремния, так и его соединений (мономерного и полимерного характера) образуется кремнезем, имеющий пространственную структуру:



Углерод легко образует длинные углеродные цепи с большим числом атомов углерода; кремний с трудом образует небольшие цепочки. Кроме того, кремний не способен к образованию двойных и тройных связей. Это касается не только кратных связей между атомами кремния, но и между атомом кремния и другими элементами.

Кремний, как и углерод, в соединениях проявляет степень окисления, равную 4; однако его координационное число может быть равно и 4, и 6 (в отличие от углерода). Кремний — более электронодонорный элемент, чем углерод, поэтому его связь с другими элементами более поляризована. Отличие между углеродом и кремнием проявляется и в различной энергии диссоциации по связям C—X и Si—X. Так, соединения кремния со многими элементами (водородом, галогенами, серой и др.) легко гидролизуются уже при нормальной температуре (в присутствии кислот и щелочей), в то время как связь углерода с этими же элементами (за исключением галогенов) довольно прочная. Реакционная способность связи Si—H в кремнийорганических соединениях уменьшается, в противоположность связи C—H, в ряду $-SiH_3 > \diagup SiH_2 > \diagup\!\diagdown SiH$.

Интересно и индуктивное влияние атома кремния на соседние кратные связи. Например, склонность к полимеризации двойной

связи, расположенной по-соседству с кремнием, значительно уменьшается.

Перечисленные особенности кремния и обусловили отличительный от химии углерода характер кремнийорганических соединений.

§ 7. Классификация и номенклатура

Все кремнийорганические соединения делятся на две большие группы: низкомолекулярные и высокомолекулярные. В основу классификации этих соединений положены *кремнийводороды*, или *силаны*, общей формулы Si_nH_{2n+2}. Все остальные классы кремнийорганических соединений можно рассматривать как их производные.

Низкомолекулярные кремнийорганические соединения делятся на следующие основные классы:

1. *Алкилсиланы* R_nSiH_{4-n}:

CH_3SiH_3 метилсилан; $(C_2H_5)_2SiH_2$ диэтилсилан; $CH_3(C_2H_5)SiH_2$ метилэтилсилан

2. *Эфиры ортокремниевой кислоты (алкоксисиланы,* или *алкилсиликаты)* $Si(OR)_4$:

$Si(OC_2H_5)_4$ тетраэтоксисилан; $(CH_3O)_2Si(OC_2H_5)_2$ диметоксидиэтоксисилан

3. *Алкокси(арилокси*)галогенсиланы* $(RO)_nSiX_{4-n}$:

$(C_2H_5O)_2SiCl_2$ диэтоксидихлорсилан; CH_3OSiCl_3 метокситрихлорсилан

4. *Замещенные эфиры ортокремниевой кислоты* $R_nSi(OR)_{4-n}$:

$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ этилтриэтоксисилан; $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$ триэтилэтоксисилан

5. *Алкил(арил)галогенсиланы (органогалогенсиланы)* R_nSiX_{4-n}:

CH_3SiCl_3 метилтрихлорсилан; $CH_3(C_6H_5)SiCl_2$ метилфенилдихлорсилан

6. *Алкил(арил)галогенгидридсиланы* R_nHSiX_{3-n}:

$(CH_3)_2HSiCl$ диметилхлоргидридсилан (диметилхлорсилан)

7. *Алкил(арил)гидроксисиланы (силанолы)* $R_nSi(OH)_{4-n}$:

$(CH_3)_3SiOH$ триметилсиланол; $CH_3Si(OH)_3$ метилсилантриол; $(CH_3)_2Si(OH)_2$ диметилсиландиол

8. *Алкил(арил)силиламины (силазаны)* $R_nSi(NH_2)_{4-n}$:

$(CH_3)_3SiNH_2$ триметилсилазан; $[(CH_3)_3Si]_2NH$ гексаметилсилазан

* Арил (Ar) и арилокси (ArO) — радикалы ароматического ряда.

9. *Алкилсиланоляты* $RSi(OH)_2OMe$:

$CH_3Si(OH)_2ONa$
метилсиланолят натрия

10. *Низкомолекулярные органосилоксаны:*

$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$
гексаметилдисилоксан

Высокомолекулярные кремнийорганические соединения в зависимости от характера связей делятся на следующие классы:

1. Соединения со связями —Si—Si— (*полиорганосиланы*):

$\cdots—Si(CH_3)_2—Si(CH_3)_2—\cdots$
полидиметилсилан

2. Соединения со связями —Si—C—Si— (*полиорганокарбосиланы):*

$\cdots—Si(C_2H_5)_2—CH_2—Si(C_2H_5)_2—\cdots$
полидиэтилметиленсилан

3. Соединения со связями —Si—O—Si— (*полиорганосилоксаны*, или *силиконы*):

$\cdots—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—\cdots$ полидиметилсилоксан

$\cdots—SiH(CH_3)—O—SiH(CH_3)—\cdots$ полиметилгидридсилоксан

4. Соединения со связями —Si—C—Si—O— (полиорганокарбосилоксаны):

$\cdots—CH_2—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—\cdots$
политетраметилметилендисилоксан

5. Соединения со связями —Si—O—Me—O—Si— (*полиметаллорганосилоксаны):*

$$\cdots—O—\underset{|}{Al}—O—Si(CH_3)_2—\cdots$$
полиалюмооксидиметилсилоксан

6. Соединения со связями —Si—N—, —Si—P—, —Si—S—, —Si—N—Si—O—Si— и др.:

$\cdots—NH—Si(CH_3)_2—NH—\cdots$
полидиметилсилазан

7. Соединения с кремнием в боковой цепи (*поликарбоорганосиланы*):

$$\cdots—\underset{|}{CH}—CH_2—\underset{|}{CH}—\cdots$$
$Si(CH_3)_3$ $Si(CH_3)_3$

Из перечисленных классов высокомолекулярных кремнийорганических соединений наибольшее практическое значение имеют силоксановые высокомолекулярные соединения.

§ 8. Способы получения

Для получения различных полиорганосилоксанов (жидкостей, полимеров и эластомеров) используют мономерные кремнийорганические соединения. В настоящее время получено значительное число различных кремнийорганических мономеров общей формулы $R_nSiH_mX_{4-(n+m)}$. Важнейшими из них являются алкил(арил)хлорсиланы $R_n(Ar_n)SiCl_{4-n}$ и алкил(арил)этоксисиланы $R_n(Ar_n)Si(OC_2H_5)_{4-n}$.

Способы получения мономерных кремнийорганических соединений. 1. Синтез с помощью Mg-органических соединений (синтез Гриньяра):

$$SiCl_4 + R{-}MgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{} R{-}SiCl_3 \xrightarrow[-MgCl_2]{RMgCl} R_2SiCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{RMgCl} R_3SiCl \xrightarrow[-MgCl_2]{RMgCl} R_4Si$$

Этот метод наиболее универсальный и позволяет в одну или несколько стадий получить многие кремнийорганические мономеры. Например, этим способом можно получать алкил(арил)этоксисиланы в промышленных масштабах:

$$Si(OC_2H_5)_4 + nC_2H_5MgCl \rightarrow (C_2H_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n} + nC_2H_5OMgCl$$

а в лабораторных условиях — фенилтрихлорсиланы:

$$SiCl_4 + C_6H_5MgCl \rightarrow \underset{\text{фенилтрихлорсилан}}{C_6H_5SiCl_3} + MgCl_2$$

2. Взаимодействие элементарного кремния с галогеналкилами в присутствии катализаторов («прямой синтез»):

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[Cu]{300-600^\circ C} \underset{\text{диметилдихлорсилан}}{(CH_3)_2SiCl_2}$$

3. Замещение атомов водорода, связанных с кремнием, на органические радикалы (термокаталитическое силицирование):

$$C_6H_6 + CH_3{-}SiHCl_2 \xrightarrow[-H_2]{AlCl_3;\ 250^\circ C} \underset{\text{фенилметилдихлорсилан}}{C_6H_5(CH_3)SiCl_2}$$

4. Взаимодействие галогеналкилов с гидридхлорсиланами или алкил(арил)галогенгидридсиланами при высокой температуре [термическая конденсация (а) или восстановление (б)]:

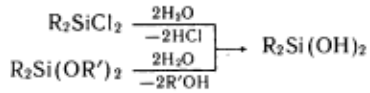
$$C_6H_5Cl + SiHCl_3 \xrightarrow{580-600^\circ C} C_6H_5SiCl_3 + HCl \qquad (а)$$

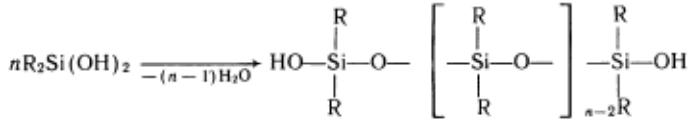
$$CH_3Cl + RSiHCl_2 \rightarrow CH_4 + RSiCl_3 \qquad (б)$$

5. Этерификация алкил(арил)хлорсиланов:

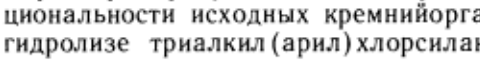
$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2R{-}OH \rightarrow (CH_3)_2Si(OR)_2 + 2HCl$$

Способы получения полимерных кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов). 1. Гидролиз алкил(арил)хлорсиланов или алкильных эфиров ортокремниевой кислоты (гидролитическая поликонденсация):

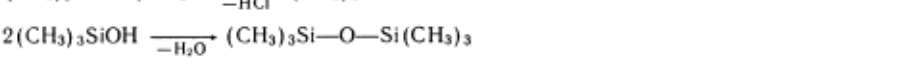




Характер образующихся полиорганосилоксанов зависит от функциональности исходных кремнийорганических мономеров. Так, при гидролизе триалкил(арил)хлорсиланов получаются соответствующие силанолы, которые при конденсации дают гексаалкил(гексаарил)дисилоксаны:

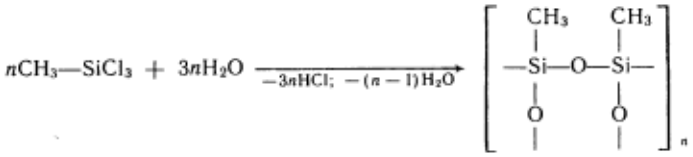


В результате гидролиза диалкил(диарил)дихлорсиланов и последующей поликонденсации образовавшихся диалкил(диарил)силандиолов получаются линейные полимеры, например:



Однако в некоторых случаях растущая полимерная молекула в результате взаимодействия ее концевых гидроксильных групп замыкается с образованием циклических продуктов (шести- или восьмичленных). Эти циклы можно полимеризовать и превращать их в линейные полимеры, нагревая со щелочами или кислотами.

Трифункциональные производные — алкил(арил)трихлорсиланы ($RSiCl_3$) или $RSi(OR)_3$ после омыления до силантриолов $[RSi(OH)_3]$ и последующей поликонденсации образуют разветвленные или пространственные полимеры:



Образовавшиеся при гидролитической поликонденсации кремнийорганические полимеры имеют сравнительно небольшую молекулярную массу. Для синтеза более высокомолекулярных продуктов (жидкостей, полимеров и каучуков) соединения, полученные при такой поликонденсации, подвергают окислению в присутствии катализаторов и при нагревании (*термическая поликонденсация*). При этом места некоторых отщепившихся органических радикалов занимают атомы кислорода, сшивая макромолекулярные цепи.

Таким образом, подбирая соответствующие составы из моно-, ди-, три- или тетрафункциональных кремнийорганических мономеров, можно получать различные полимерные соединения кремния, начиная от жидкостей и масел и кончая твердыми полимерами и каучуками.

2. Взаимодействие алкил(арил)алкоксисиланов с алкил(арил)хлорсиланами (*гетерофункциональная поликонденсация*):

$$n(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 + n(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-nC_2H_5Cl]{FeCl_3} [-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-]_n$$

С помощью этого метода образуются кремнийорганические полимеры в одну стадию.

§ 9. Физические свойства мономерных кремнийорганических соединений

Физические свойства многих мономерных кремнийорганических соединений во многом сходны со свойствами их углеродных аналогов. Например, их температуры кипения и плавления лежат довольно близко друг к другу. Большинство тетраалкилсиланов R_4Si — устойчивые жидкие вещества, напоминающие алкановые углеводороды. Тетраарилсиланы Ar_4Si представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества, а алкил(арил)хлорсиланы — бесцветные жидкости с резким запахом. Силанолы — маслянистые бесцветные жидкости; с увеличением молекулярной массы они переходят в твердые вещества.

Длина связи Si—C (0,187 нм) несколько больше, чем у связи C—C (0,154 нм). Длина связи Si—O составляет 0,164 нм. Связь Si—C поляризована, что объясняется бо́льшим сродством к электрону атома углерода (по сравнению с кремнием): $\overset{\delta+}{Si}-\overset{\delta-}{C}$.

Наиболее прочной является связь Si—O (445 кДж/моль). Связь Si—C (328 кДж/моль) занимает по прочности промежуточное положение между связями Si—Si (222 кДж/моль) и C—C (347 кДж/моль). Это различие в энергиях связей и определяет несхожесть в химических свойствах соединений углерода и кремния.

В зависимости от природы органических радикалов, связанных с кремнием, термическая устойчивость некоторых кремнийорганических соединений довольно высока. Например, заметный пиролиз фенилхлорсиланов и метилхлорсиланов происходит при температурах свыше 500°C. До 200°C связь Si—C устойчива к окислению и не разрушается многими минеральными кислотами и щелочами. В то же время связь Si—Si разрушается уже при нагревании до 200°C и неустойчива к действию различных химических реагентов (например, щелочи). При окислении эта связь превращается в силоксановую —Si—O—Si—, которая содержится в большинстве кремнийорганических и неорганических (кварц, асбест, силикатные стекла) полимеров. Силоксановая связь исключительно прочна — выдерживает очень высокую температуру (т. пл. SiO_2 1728°C). Однако термическая устойчивость кремнийорганических соединений значительно уступает кварцу или силикатам. Это связано с окислением органических радикалов, соединенных с атомом кремния. Силоксановая связь устойчива и ко многим химическим реагентам.

При идентификации кремнийорганических соединений чаще всего используют ИК-спектроскопию. Полоса поглощения, отвечающая колебанию связи Si—C, проявляется в области 900—700 $см^{-1}$ и зависит от природы замещающих групп. Связь Si—O может быть обнаружена в области 1090—1020 $см^{-1}$. Частота колебания группы Si—H обнаруживается в области 2250—2150 $см^{-1}$, а группировки Si—O—CH_3 — в области 1190 $см^{-1}$.

Основные физические свойства мономерных кремнийорганических соединений приведены в табл. 13.

Таблица 13. **Физические свойства некоторых мономерных кремнийорганических соединений**

Название	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	—90	65,8	1,2750
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	—86	70,1	1,0640
Триметилхлорсилан	$(CH_3)_3SiCl$	—40	57,9	0,8580
Диметилхлорсилан	$(CH_3)_2SiHCl$	—111	36	0,8870
Метилдихлорсилан	CH_3SiHCl_2	—92,5	40,4	1,1050
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiCl_3$	—105,6	98,8	1,2370
Диэтилдихлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	—96,5	130	1,0500
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiHCl_2$	—107	75,4	1,0920
Диэтилхлорсилан	$(C_2H_5)_2SiHCl$	—143	99,7	0,8890
Фенилтрихлорсилан	$C_6H_5SiCl_3$	—	201,5	1,3240
Дифенилдихлорсилан	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	—22	304	1,2210
Трифенилхлорсилан	$(C_6H_5)_3SiCl$	95	378	Тверд.
Диметилфенилхлорсилан	$(CH_3)_2(C_6H_5)SiCl$	—	193,5	1,0270
Винилтрихлорсилан	$CH_2{=}CHSiCl_3$	—	92,5	1,2420
Тетраэтоксисилан	$(OC_2H_5)_4Si$	—	166	0,9330
Этилтриэтоксисилан	$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	—	159	0,9200

§ 10. Химические свойства кремнийорганических мономеров

Органосиланы в химическом отношении намного активнее предельных углеводородов. Особенно реакционноспособны кремнийорганические соединения, в которых с атомом кремния связаны водород, галогены (кроме фтора), гидроксильная группа и аминогруппа. Так, связь кремния с галогеном (Si—X) в кремнийорганических соединениях гидролизуется водой с образованием связи Si—OH. Так же непрочны связи кремния с азотом и кислородом.

Связь Si—H в кремнийорганических соединениях в отличие от связи C—H в органических соединениях довольно неустойчива и легко разрушается при действии кислорода, галогенов и воды. Это обусловлено различными значениями энергии связей Si—H (319 кДж/моль) и C—H (414 кДж/моль).

Рассмотрим химические свойства некоторых кремнийорганических мономеров.

Алкил(арил)хлорсиланы, обладая высокой химической активностью, во многом напоминают галогенангидриды карбоновых кислот. Они могут вступать в следующие реакции.

1. Легко гидролизуются водой с образованием соответствующих *алкилсиланолов*:

$$(CH_3)_3SiCl + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} (CH_3)_3Si{-}OH$$

2. Взаимодействуют с органическими кислотами (или их солями) с образованием ацилоксипроизводных, которые, подвергаясь гидролизу, переходят в соответствующие *силанолы*:

$$(CH_3)_3SiCl + C_2H_5{-}COOH \xrightarrow[-HCl]{} (CH_3)_3Si{-}OCOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5COOH]{H_2O} (CH_3)_3Si{-}OH$$

3. Вступают в реакцию со спиртами или фенолами, давая алкил(арил)-, алкокси(арилокси)силаны, которые гидролизуются с разрывом эфирной связи:

$$(CH_3)_3Si—OR + H_2O \rightarrow (CH_3)_3Si—OH + R—OH$$

4. По аналогии с реакцией Вюрца реагируют с металлическим натрием, образуя полиалкил(полиарил)силаны:

$$R_3Si\boxed{Cl + 2Na + Cl}SiR_3 \xrightarrow[-2NaCl]{} R_3Si—SiR_3$$

5. Взаимодействуя с аммиаком и аминами, образуют силиламины (силазаны), которые легко гидролизуются:

$$R_3SiCl + 2NH_3 \xrightarrow[-NH_4Cl]{} R_3SiNH_2 \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} R_3SiOH$$

$$R_3SiCl + 2R'—NH_2 \xrightarrow[-R'—NH_2\cdot HCl]{} R_3SiNHR' \xrightarrow[-R—NH_2]{H_2O} R_3Si—OH$$

При нагревании силазаны могут также вступать в реакцию конденсации с выделением аммиака:

$$2R_3SiNH_2 \rightarrow R_3Si—NH—SiR_3 + NH_3$$

Силанолы, отличаясь от обычных спиртов неустойчивостью, легко отщепляют воду. При этом образуются органосилоксаны:

$$R_3Si—O\boxed{H + HO}—SiR_3 \xrightarrow[-H_2O]{} R_3Si—O—SiR_3$$

Устойчивость силанолов уменьшается в ряду

$$R_3SiOH > R_2Si(OH)_2 > RSi(OH)_3$$

Алкилсиланы, имея связь Si—C, расщепляются при действии электрофильных или нуклеофильных реагентов. При этом нуклеофильный реагент атакует атом кремния, а электрофильный — атом углерода, что связано с характером поляризации связи кремний — углерод. Типичными электрофильными реагентами в этом случае могут быть галогены и сильные кислоты, например серная кислота:

$$2(CH_3)_4Si + 2H_2SO_4 \xrightarrow[-2CH_4]{} 2(CH_3)_3SiOSO_3H \xrightarrow[-2H_2SO_4]{H_2O} [(CH_3)_3Si]_2O$$

Эта реакция позволяет перейти от алкилсиланов к дисилоксанам.

§ 11. Высокомолекулярные кремнийорганические соединения (полиорганосилоксаны, или силиконы)

Как уже говорилось, высокомолекулярные кремнийорганические соединения в зависимости от характера исходных мономеров могут иметь линейное, разветвленное или пространственное строение. Степень жесткости таких полимеров A определяется отношением

числа органических радикалов к числу атомов кремния в молекуле полимера: $A = R/Si$. При $A = 3-2{,}1$ могут образоваться вязкие жидкости; при $A = 2$ — эластичные каучукоподобные полимеры, а при $A < 2$ получаются полимеры, применяемые для производства лаков и пластмасс. Другими словами, уменьшая A, можно синтезировать менее эластичный материал.

Свойства кремнийорганических полимеров зависят также от молекулярной массы, характера макромолекулярной цепи, природы органических радикалов, связанных с кремнием, и многих других факторов.

В настоящее время различают следующие виды кремнийорганических полимерных материалов: кремнийорганические жидкости, твердые полимерные материалы и силастомеры (каучуки). Рассмотрим подробнее эти продукты.

Кремнийорганические жидкости — полимеры со сравнительно небольшой (от 500 до 25 000) молекулярной массой. Они представляют собой смеси макромолекул линейного и небольшого количества циклического строения. Наиболее ценными являются кремнийорганические полимеры линейного строения. Такие полимеры более термостойки, застывают при довольно низких температурах, а их вязкость мало зависит от перепада температур (от —60 до +250°С). Последнее связано со спиралевидной структурой этих молекул.

Кремнийорганические жидкости хорошо растворимы во многих органических растворителях, но нерастворимы в воде и спиртах. На них не действуют разбавленные кислоты и щелочи. Из кремнийорганических жидкостей наибольшее практическое применение имеют полиэтил-, полиметил- и полиметилфенилсилоксановые жидкости, полиалкилгидридсилоксаны (ГКЖ*-94) и алкилсиланоляты натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11). Они используются в строительстве (как гидрофобизирующие препараты для строительных материалов), металлургии, пищевой и фармацевтической промышленности и т. д. Кремнийорганические жидкости применяются в качестве смазок, жидкостей для вакуумных насосов, антивспенивателей, ценных составных частей политур для автомобилей, полов и т. д.

Кремнийорганические полимеры — вещества с высокой молекулярной массой, имеющие пространственное строение с большим числом поперечных связей, которые определяют жесткость и прочность полимера. Они обладают высокой термической и химической устойчивостью.

Растворы кремнийорганических полимеров в ароматических углеводородах и других растворителях используются как лаки, на основе которых производят влаго- и теплостойкие эмали. Эти эмали, имеющие красивые тона и оттенки, применяют для окрашивания фасадов зданий, сооружений и конструкций, а также для покрытия по шиферу. Используют их и в качестве антикоррозионных покрытий; они устойчивы к кислороду, озону, ультрафиолетовому излучению и некоторым агрессивным средам.

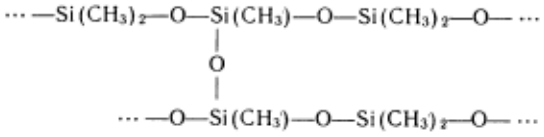
Термореактивные кремнийорганические полимеры применяют для изготовления изоляционных материалов, слоистых пластиков, красок и пропиточных составов. Особенно высокой теплостойкостью и механической прочностью обладают слоистые пластики на основе кремнийорганических полимеров и стекловолокна или стеклоткани.

Широкое применение получили кремнийорганические клеи, выдерживающие длительное время температуру в 300—350°С. Эти клеи нетоксичны, стойки к старению, водо- и атмосферостойчивы и т. д.

Кремнийорганические каучуки — полимерные вещества с молекулярной массой от нескольких сот тысяч до миллиона. Для получения эластичных продуктов (кремнийорганические резины) полиорганосилоксановый каучук подвергают термической обработке в присутствии пероксида бензоила. В результате между линейными макромолекулами возникают поперечные связи (кислородные мостики) и создается разветвленная или сетчатая структура:

---

* ГКЖ — гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости.



При изготовлении кремнийорганических резин используют минеральные наполнители (оксид титана, оксид цинка, оксид кремния и др.).

Кремнийорганическая резина устойчива к действию окислителей, влаги, органических растворителей и масел.

Кремнийорганическая резина термо- и морозоустойчива (в интервале от —65 до +270°С). Изоляция из кремнийорганической резины выдерживает 180—200°С, а кратковременно — до 300°С. Но даже при сгорании такой изоляции на поверхности провода образуется прочная пленка из оксида кремния. Кремнийорганическая резина широко применяется в авиационной промышленности, моторо- и машиностроении, электротехнике и медицине.

§ 12. Гидрофобизирующие свойства кремнийорганических соединений

Кремнийорганические соединения обладают интересным и очень полезным свойством: нанесенные на любой материал, они придают ему гидрофобные, т. е. водоотталкивающие, свойства (от греч. «гидрос» — вода, «фобос» — страх). Молекулы таких кремнийорганических гидрофобизаторов представляют собой полярную силоксановую цепь, содержащую как неполярные углеводородные радикалы, так и активные группы или атомы (хлор, водород, алкокси- или аминогруппы и др.), легко реагирующие с водой.

Гидрофобизирующее действие кремнийорганических соединений обусловлено образованием на обрабатываемой поверхности тончайшей ($2 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-6}$ см) гидрофобной полимерной пленки. Она возникает в результате взаимодействия активных атомов или групп гидрофобизатора с гидроксильными группами, входящими в состав обрабатываемого материала (так как на его поверхности всегда имеются следы влаги).

Гидрофобные свойства этих пленок объясняются особой ориентацией молекул гидрофобизатора при его нанесении на поверхность

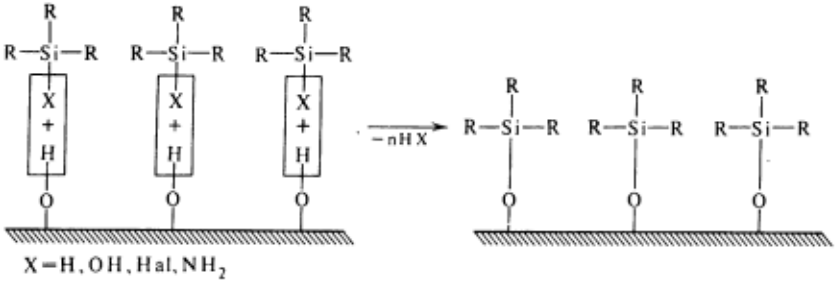
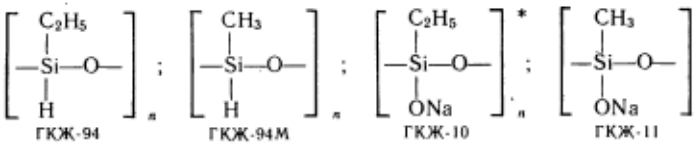
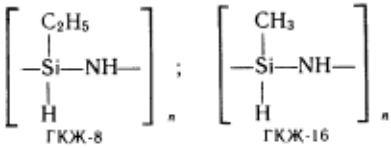


Рис. 18. Образование гидрофобного (водозащитного) слоя при обработке поверхности кремнийорганическими гидрофобизаторами

материала. Активные группы гидрофобизатора, реагируя с водой, адсорбированной поверхностью материала, образуют связи «поверхность — кислород — кремний». Органические радикалы, связанные с кремнием, ориентируются при этом наружу, образуя внешний слой, который не смачивается водой, и таким образом предохраняют материал от проникновения влаги (рис. 18).

Обычно для гидрофобизации применяют такие легкогидролизующиеся кремнийорганические вещества, как алкилхлорсиланы, алкилсилазаны, алкилалкоксисиланы, полиметил- и полиэтилгидридсилоксановые жидкости (ГКЖ-94 и ГКЖ-94М), метил- и этилсиланоляты натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11), полиалкилгидридсилазаны (ГКЖ-8, ГКЖ-16):





Выбор гидрофобизаторов в каждом конкретном случае определяется характером обрабатываемого материала. Химически стойкие материалы (некоторые стройматериалы, керамику, стекло, фарфор) обычно обрабатывают алкилхлорсиланами, так как на них не действует выделяющийся при этом хлороводород:

$$n(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{nH_2O} [(CH_3)_2SiO]_n + 2nHCl$$

В то же время органические вещества гидрофобизируют, как правило, алкилсилазанами:

$$n(CH_3)_2SiNH_2 \xrightarrow{nH_2O} [(CH_3)_2SiO]_n + 2nNH_3$$

В последнее время наиболее широко используют полиалкилгидридсилоксановые жидкости (ГКЖ), которыми можно обрабатывать как неорганические, так и органические материалы.

§ 13. Гидрофобизация строительных материалов и сооружений. Применение кремнийорганических соединений в производстве стройматериалов

Под влиянием губительного действия влаги происходит постоянное разрушение практически всех видов строительных материалов: камня, легкого бетона, пенобетона, кирпича, известняка, дерева, гипса, фельзитового туфа, металла и др.

Повышение атмосферостойкости строительных материалов и конструкций, главным образом защита их от действия влаги, — большая народнохозяйственная

* Приведенные формулы выражают состав технических продуктов.

задача. Она связана с увеличением долговечности строящихся сооружений, зданий, а следовательно, и со снижением затрат на их последующий ремонт. Поэтому все острее становится вопрос о поиске таких водоотталкивающих средств (гидрофобизаторов), которые при создании ими защитных покрытий могли бы отвечать целому ряду требований. Прежде всего они не должны ухудшать внешний вид обрабатываемого материала и увеличивать его массу. В то же время гидрофобизирующие средства должны глубоко проникать в поры материала, но при этом не уменьшать его воздухопроницаемость. Кроме того, необходимо, чтобы гидрофобизаторы обладали высокой стойкостью к химическим реагентам, термо- и атмосферостойкостью и были безвредны для человека и животных. При этом нельзя забывать о их стоимости, так как для гидрофобизации строительных материалов и конструкций требуются значительные количества гидрофобизирующих продуктов.

Наиболее полно этим требованиям отвечают кремнийорганические соединения. Химия кремнийорганических соединений располагает большим выбором гидрофобизаторов, многие из которых с успехом применяются в строительстве. В основном это алкилсиланоляты натрия (ГКЖ-10, ГКЖ-11), полиалкилгидридсилоксаны (ГКЖ-94 и ГКЖ-94М) и растворы полиалкилсилазанов.

Чаще всего для гидрофобизации строительных материалов и изделий применяют алкилсиланоляты натрия. Они хорошо растворяются в воде и применяются или в виде водных растворов, или вводятся в строительные материалы (цемент, известь, гипс и др.) непосредственно при их приготовлении. Эти гидрофобизаторы не имеют запаха и достаточно дешевы.

Гидрофобизирующей обработке подвергают кирпич, строительный камень, цемент, изделия из цемента и бетона, шифер, мрамор, гипс, асфальт, фанеру и древесину. При этом можно обрабатывать или поверхность конструкции, или изделия, или всю массу материала (объемная обработка). Обычно каменную кладку, пористый строительный камень, плитки, известняк, наружные стены, фасады домов, крыши, колонны, цементные стяжки и памятники (из природного камня) подвергают поверхностной гидрофобизации. Для этого, как правило, применяют ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94 и лаки. Эти гидрофобизаторы способствуют, например, ускоренному высыханию штукатурки (почти в два раза) и до 30% повышают ее прочность на истирание.

Впервые гидрофобизация строительных материалов и сооружений кремнийорганическими гидрофобизаторами была проведена в Ленинграде. Процесс гидрофобизации применялся для защиты стен фасада, ценных скульптур и архитектурных украшений Мраморного дворца и Государственного Русского музея. В 1974 г. такой обработке была подвергнута кирпичная стена на Красной площади и пять башен московского Кремля.

Гидрофобизация широко применяется при постройке и ремонте зданий для повышения водостойкости наружных защитно-декоративных отделочных материалов и кирпичной кладки. При этом водостойкость строительных материалов, обработанных кремнийорганическими гидрофобизаторами, улучшается во много раз. Одновременно с этим повышаются их твердость и прочность. Наряду с водостойкостью увеличивается и пылеотталкиваемость. В то же время воздухопроницаемость строительных материалов и конструкций практически не изменяется.

Приведем некоторые примеры, связанные с гидрофобизацией некоторых строительных материалов. Как известно, красный глиняный кирпич и керамические пустотелые камни жадно поглощают воду (до 90%). При этом снижается не только долговечность кирпичной кладки, но и значительно ухудшаются ее теплоизоляционные свойства, на ней появляются «высолы» и т. д. Этого можно избежать, если обработать кирпич 3—5%-ным раствором метилсиланолята натрия (ГКЖ-11) или полиалкилгидридсилоксаном (ГКЖ-94). Одновременно повышается его солестойкость, что очень важно при возведении кирпичных фундаментов.

Известковый камень полностью пропитывается водой уже через несколько часов. Однако после гидрофобизирующей обработки он практически не увеличивается в массе, даже находясь под дождем в течение суток. То же самое можно сказать и о других природных материалах из камня. Например, фельзитовый туф, обработанный растворами ГКЖ-10 или ГКЖ-11, сохраняет декоративные качества в условиях повышенной влажности, его водопоглощение снижается примерно в 25 раз.

Обычная штукатурка, как известно, быстро впитывает дождевые капли, но

после гидрофобизации становится непроницаемой для влаги. Капли или стекают с нее, или испаряются, не впитываясь. Становится несмачивающимся в результате гидрофобизации и природный гипсовый камень. Для его обработки используют алкилсиланолят натрия или тетраэтоксисилан.

При гидрофобизации гипса 4%-ным раствором ГКЖ-10 или ГКЖ-11 водопоглощение его снижается в десятки раз. При этом значительно возрастает и морозостойкость гипсовых изделий.

Основным фактором, способствующим разрушению мраморной облицовки (например, при эксплуатации метрополитена), является действие влаги. Однако водопоглощение мрамора можно уменьшить в 3—4 раза, если его подвергнуть гидрофобизации 7%-ным раствором ГКЖ-94. Подвергают гидрофобизации и обычный мел, который применяют в строительстве как теплоизоляционный материал.

Большой пористостью обладает кровельная черепица. Это приводит к значительному капиллярному подсосу, в результате чего ее качество резко снижается. Но после гидрофобизирующей обработки она полностью лишается этого недостатка.

Введение 0,02%-ной водной эмульсии гидрофобизатора в песчано-волокнистый шифер вдвое снижает его водопоглощаемость и увеличивает морозостойкость.

Подвергают гидрофобизации и деревянные конструкции. Обычно дерево без специальной обработки покрывается грибковой плесенью и быстро разрушается, особенно в присутствии влаги.

После гидрофобизации кремнийорганическими гидрофобизаторами во много раз улучшаются и эксплуатационные свойства керамических изделий. Следует отметить, что полиорганосилоксаны используются и в качестве связующего материала при получении этих изделий.

Особенно большое значение приобрели кремнийорганические гидрофобизаторы для повышения эксплуатационных характеристик цемента и бетона. Хорошо известно, как отрицательно сказывается на качестве цемента его продолжительное хранение в условиях повышенной влажности. Гидрофобизация цемента позволяет избежать его затвердевания в процессе хранения. Гидрофобный цемент становится негигроскопичным, а поэтому может сохранять свою первоначальную активность даже при длительном хранении во влажной атмосфере. В то же время сроки схватывания растворов таких цементов не отличаются от обычных. Обработку цемента проводят препаратами ГКЖ-10 или ГКЖ-11. Эти вещества играют также роль пластифицирующе-воздухововлекающих добавок. Они адсорбируются на зернах цемента, уменьшая трение между ними. Одновременно кремнийорганические соединения способствуют повышению однородности смеси, что, в свою очередь, улучшает воздухозадерживающую способность цементного раствора. Благодаря вовлекаемому в массу цемента воздуху и процессу гидрофобизации внутренней поверхности пор и капилляров кремнийорганические добавки повышают морозостойкость затвердевшего бетона почти в два раза. Одновременно повышается его механическая прочность на растяжение, трещиностойкость, газо- и водонепроницаемость, а также стойкость бетона к солевым растворам. Очень ценно и то, что введение этих добавок значительно уменьшает появление «высолов» на поверхности бетонных конструкций.

Для улучшения свойств бетона очень часто используют ГКЖ-94, являющийся универсальным гидрофобизирующим средством. Добавление ГКЖ-94 повышает прочность и долговечность бетонов. Одновременно увеличиваются коррозионная устойчивость, пластичность, морозостойкость и удобоукладываемость бетонной смеси. Такие бетоны обычно используются при строительстве сооружений, предназначенных для эксплуатации в суровых климатических условиях Крайнего Севера, Сибири и Дальнего Востока.

Таким образом, повышение долговечности бетона при введении в его состав кремнийорганических гидрофобизаторов можно объяснить двумя основными причинами: во-первых, образованием мелкопористой структуры бетона; во-вторых, гидрофобностью внутренних стенок пор и капилляров в бетоне, создаваемой при действии гидрофобизаторов.

ГКЖ-10 и ГКЖ-11 можно использовать и в качестве добавки в цементно-песчаные растворы для заделки стыков и трещин.

Гидрофобизации подвергают известковые, цементные, силикатные и другие краски, применяемые для отделки фасадов зданий. В этом случае употребляют

3%-ные растворы ГКЖ-10 и ГКЖ-11 или водную эмульсию ГКЖ-94. Два первых гидрофобизатора идут на приготовление полимеризвестковой краски.

Добавляя гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости, можно интенсифицировать сухое тонкое измельчение технического глинозема для получения корундовых огнеупоров, а также улучшить помол силикатных материалов в производстве фарфоровой, фаянсовой и майоликовой масс.

На основе полиорганосилоксанов созданы лакокрасочные термостойкие покрытия, которые способны выдерживать температуру до 250—600°С. Кремнийорганические соединения могут применяться в качестве связки при производстве огнеупоров, тепло- и звукоизоляционных изделий.

В стекольной промышленности с помощью кремнийорганических соединений придают стеклу такие ценные свойства, как гидрофобность, светорассеивание, механическая прочность и химическая стойкость. С этой целью используют ГКЖ-94, ГКЖ-94М, ГКЖ-10 и др.

Кремнийорганические покрытия предохраняют поверхность стекла от атмосферного воздействия. Стекло, покрытое кремнийорганической пленкой, с последующей термообработкой при 200—300°С обладает примерно вдвое большей механической прочностью, чем необработанное. Для получения стекла с матированной поверхностью обычно используют тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$. При его термообработке образуется SiO_2, который оседает на поверхности стекла. Для закрепления этого оксида на стекле применяют дальнейшую обработку перегретым паром. При этом SiO_2 переходит в прочную пленку коллоидного кремнезема с тонкой равномерной структурой.

Тетраэтоксисилан применяется и для получения стеклянных изделий, обладающих повышенной световой пропускаемостью («просветленная оптика»), а также в качестве связующего при изготовлении цементов, керамических масс, красящих составов и для гидрофобизирующей обработки многих материалов.

В стекольной и стеклообрабатывающей промышленности применяют полиорганосилоксановые клеи, соединяющие стекло со стеклом, стекло с металлом, стекло со многими полимерными материалами. Полиорганосилоксаны могут использоваться в качестве смазок, которые уменьшают трение между поверхностью стекломассы и металлической стеклоформой при производстве стекла.

ГЛАВА V

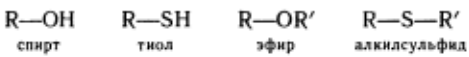
Серу- и азотсодержащие органические соединения

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Многие органические соединения, содержащие в молекуле серу, близки к аналогичным кислородсодержащим соединениям. Однако, рассматривая эти вещества, необходимо учитывать особенности строения атома серы. Являясь аналогом кислорода, сера в то же время отличается от него своей переменной валентностью и меньшей электроотрицательностью.

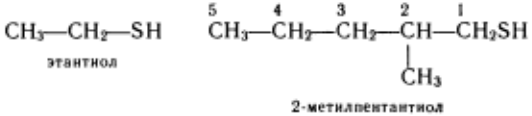
§ 1. Тиолы (тиоспирты) и алкилсульфиды (тиоэфиры)

Тиолы (тиоспирты) и алкилсульфиды (тиоэфиры) — аналоги обычных спиртов и простых эфиров, в молекулах которых вместо атома кислорода находится атом серы:

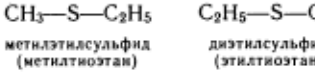


Эти соединения можно рассматривать как производные сероводорода: если в его молекуле заместить один атом водорода на радикал, образуется тиоспирт, если два водородных атома на два радикала, — тиоэфир.

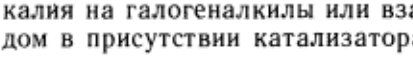
Номенклатура. Тиоспирты (тиолы) иногда называют *меркаптанами,* например CH_3SH — метилмеркаптан. По систематической номенклатуре названия тиоспиртов образуют прибавлением окончания **-тиол** к названию углеводорода:

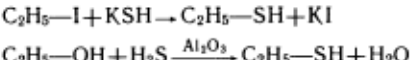


Тиоэфиры называют, прибавляя к названию радикала окончание **-сульфид** или, подобно простым эфирам, название группы R—S **алкилтио-** прибавляют к названию углеводорода:

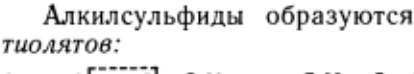


Получение. Тиолы можно получить действием гидросульфида калия на галогеналкилы или взаимодействием спирта с сероводородом в присутствии катализатора:





Алкилсульфиды образуются алкилированием солей тиолов — *тиолятов:*

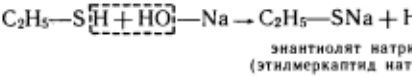


Физические свойства. Низшие тиолы — жидкости (за исключением метантиола) с сильным неприятным запахом. Обоняние человека обнаруживает в воздухе ничтожные количества тиола (1 часть метантиола на $5 \cdot 10^{10}$ частей воздуха). Поэтому некоторые тиоспирты (например, пентантиол) добавляют к природному газу в качестве одоранта (от лат. odoratio — запах) для обнаружения его утечки в газопроводах.

Тиолы плохо растворимы в воде и хорошо — во многих органических растворителях. Они кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им спирты. Это объясняется меньшей ассоциацией их молекул.

Алкилсульфиды — жидкости с температурой кипения, близкой к температурам кипения тиола с той же молекулярной массой. Нерастворимы в воде. Не имеют неприятного запаха. Высшие тиолы и алкилсульфиды — твердые вещества.

Химические свойства. Тиолы обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты. Поэтому при взаимодействии со щелочами они образуют соли — *тиоляты* (*меркаптиды*):



энантиолят натрия
(этилмеркаптид натрия)

Алкилсульфиды легко образуют комплексные соединения с солями тяжелых металлов, например:

$$CH_3—S—CH_3 + HgCl_2 \rightarrow (CH_3)_2S \cdot HgCl_2$$

Тиолы и алкилсульфиды способны окисляться. При этом тиолы образуют диалкилсульфиды (которые могут снова восстанавливаться в тиолы) или, при более энергичных окислителях, сульфокислоты:

$$2R—SH \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftarrows}} R—S—S—R$$

диалкилдисульфид

$$R—SH \xrightarrow{[O]} R—SO_3H$$

сульфокислота

Алкилсульфиды при окислении пероксидом водорода переходят в *сульфоксиды:*

$$CH_3—S—CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{S}—CH_3$$

диметилсульфоксид ($t_{кип}$=86°C)

Этот же процесс наблюдается при разрушении алкилсульфидами гидропероксидов, образующихся в качестве промежуточных продуктов при термоокислительной деструкции полимеров (см. гл. XIV, § 3):

$$R—S—R + R—O—OH \rightarrow R—\overset{\overset{O}{\|}}{S}—R + R—OH$$

Используя более сильные окислители ($KMnO_4$, конц. HNO_3), можно из тиоэфиров, а также из сульфоксидов получать *сульфоны:*

$$CH_3—S—CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—CH_3 \xleftarrow{[O]} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{S}—CH_3$$

диметилсульфон ($t_{пл}$=110°C)

Такая же реакция идет и при взаимодействии сульфоксидов с гидропероксидами:

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{S}—R + R—O—OH \rightarrow R—SO_2—R + R—OH$$

Отдельные представители. *Метантиол (метилмеркаптан)* CH_3SH — газ. Образуется при гниении белковых веществ.

Додекантиол (лаурилмеркаптан) $C_{12}H_{25}SH$ — маслянистая жидкость с $t_{кип}$=169°C/5,2 кПа. Применяется в качестве регулятора эмульсионной полимеризации в производстве синтетического каучука.

Некоторые *этоксилированные тиолы* используются как добавки к моющим средствам. В качестве ингибиторов коррозии могут применяться некоторые алкилтиоуксусные кислоты, получаемые действием хлоруксусной кислоты на алкантиоляты (C_{12}—C_{14}):

$$C_{12}H_{25}S\boxed{Na + Cl}CH_2COOH \xrightarrow[-NaCl]{} C_{12}H_{25}—S—CH_2COOH$$

Диэтилсульфид $(C_2H_5)_2SH$ — жидкость с $t_{кип}=91°C$.

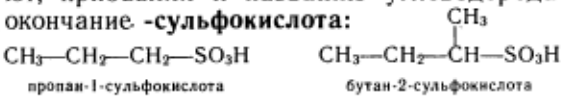
§ 2. Сульфокислоты и сульфохлориды

Сульфокислоты — производные углеводородов, у которых атом водорода замещен остатком серной кислоты — сульфогруппой ($—SO_3H$):



В этой группе имеются две семиполярные связи между атомами серы и кислорода.

Номенклатура. Соединения, содержащие сульфогруппу, называют, прибавляя к названию углеводорода приставку **сульфо-** или окончание **-сульфокислота:**



Получение. Сульфокислоты образуются при окислении тиолов азотной кислотой или при действии на предельные углеводороды дымящей серной кислотой:

$$C_2H_5—SH \xrightarrow[(HNO_3)]{[O]} C_2H_5—SO_3H$$

$$R—H \xrightarrow[H_2SO_4\ (дымящ.)]{[O]} R—SO_3H + H_2O$$

В промышленности алкансульфокислоты получают чаще всего сульфохлорированием или сульфоокислением алканов (см. гл. I, § 5):

$$R—H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R—SO_2Cl + HCl$$

$$2R—H + 2SO_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2R—SO_3H$$

Эти реакции, активируемые УФ-излучением или катализаторами, протекают, как известно, по цепному радикальному механизму (S_R).

Физические свойства. Сульфокислоты — кристаллические вещества, растворимые в воде. Гигроскопичны.

Химические свойства. Алкансульфокислоты являются сильными кислотами. Со щелочами они образуют нейтральные соли — сульфонаты:

$$R—SO_3H + NaOH \rightarrow R—SO_3Na + H_2O$$

При действии PCl_5 или $POCl_3$ на сульфокислоты или их соли образуются соответствующие сульфохлориды:

$$R—SO_3Na + PCl_5 \rightarrow R—SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

Сульфохлориды при омылении щелочами легко превращаются в соли сульфокислот, а последние при действии минеральных кислот — в сульфокислоты:

$$R—SO_2Cl + 2NaOH \xrightarrow[-NaCl;\ -H_2O]{} R—SO_3Na \xrightarrow[-NaCl]{HCl} R—SO_3H$$

Взаимодействием сульфохлоридов с избытком аммиака получают *сульфамиды.*

Отдельные представители. *Высшие сульфонаты* (C_{14}—C_{18}) $R—SO_3Na$ применяются в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов и флотационных реагентов.

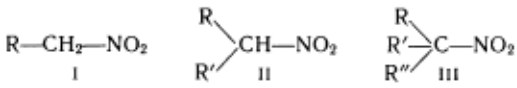
Высшие сульфамиды (C_{14}—C_{18}) $R—SO_2NH_2$ являются исходными продуктами в синтезе некоторых высококачественных моющих средств, отбеливателей, эмульгаторов и масел.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

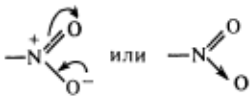
В органических соединениях азот может проявлять переменную степень окисления. Однако образование соединений с пятивалентным азотом энергетически невыгодно, так как при этом должно изменяться главное квантовое число вследствие перехода электрона на новую *d*-орбиталь. Это связано с большой затратой энергии, которая не компенсируется при образовании новой связи.

§ 3. Нитросоединения

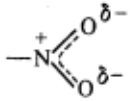
Нитросоединения — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на одну или несколько нитрогрупп (—NO_2): $R—NO_2$. В зависимости от атома углерода, с которым связана нитрогруппа, различают первичные (I), вторичные (II) и третичные (III) нитросоединения:



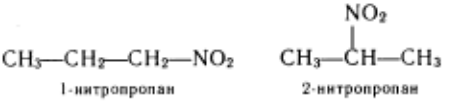
Строение нитрогруппы можно представить следующими структурами, допускающими наличие двух различных связей азот — кислород: двойной и семиполярной



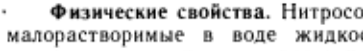
Однако доказано, что обе эти связи имеют одинаковое межъядерное расстояние. Учитывая это, нитрогруппе следует приписать строение, отражающее р а в н о м е р н о е распределение отрицательного заряда между двумя кислородными атомами:



Номенклатура. Нитросоединения называют по систематической номенклатуре добавлением приставки **нитро-** к названию соответствующего углеводорода:



Получение. Нитросоединения получают парофазным или жидкофазным нитрованием парафинов:

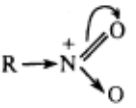


Эта реакция протекает по радикальному механизму.

Физические свойства. Нитросоединения алифатического ряда — высококипящие, малорастворимые в воде жидкости. Плотность первых четырех представителей гомологического ряда нитросоединений больше единицы. Их температуры кипения выше, чем у соответствующих эфиров азотистой кислоты.

Нитросоединения могут быть идентифицированы по ИК-спектрам в области 1580—1375 $см^{-1}$, в которой имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний нитрогруппы.

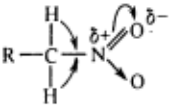
Химические свойства. Нитрогруппа, обладая сильным акцепторным свойством, придает нитросоединениям высокую полярность:



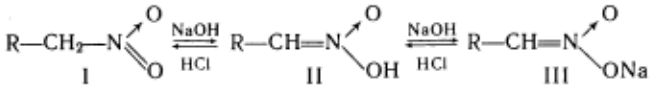
Она и определяет химические свойства нитросоединений.

1. Нитросоединения при восстановлении превращаются в соответствующие амины:

2. Нитрогруппа, являясь сильным акцептором электронов, способствует подвижности водородных атомов при α-углеродном атоме ($pK_a \approx 8—10$):

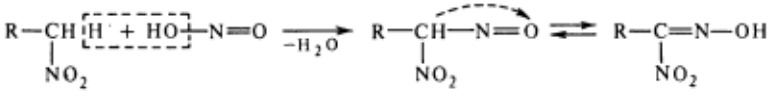


Подвижностью атомов водорода обусловлено существование двух таутомерных форм первичных и вторичных нитросоединений (третичные нитросоединения этими свойствами не обладают): нормального строения (нитроформа I) и изостроения (*аци*-нитроформа II):

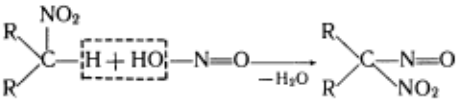


Аци-нитроформа, называемая иначе *нитроновой кислотой,* обладает кислыми свойствами ($pK_a \approx 4-5$). В щелочной среде она образует соль (III), сдвигая равновесие вправо. При подкислении идет обратный процесс: вначале образуется свободная *аци*-нитроформа, затем она изомеризуется в обычную нитроформу. Нейтральные вещества, которые при действии щелочей дают соли изомерных сильных кислот, называются *псевдокислотами.*

За счет подвижных водородных атомов идет взаимодействие первичных и вторичных нитросоединений и с азотистой кислотой:



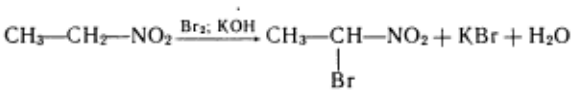
нитроловая кислота



псевдонитрол

Эти реакции служат качественной пробой на первичные и вторичные нитросоединения. Третичные нитросоединения алифатического ряда с HNO_2 не реагируют.

3. При галогенировании первичных и вторичных нитросоединений образуются α-галогеннитросоединения:



4. Первичные нитросоединения при нагревании с концентрированной серной кислотой образуют смесь карбоновой кислоты и гидроксиламина (реакция Е. Бамбергера):



ацетогидроксамовая кислота

Так в промышленности получают гидроксиламин.

Отдельные представители. *Нитрометан* $CH_3—NO_2$ — бесцветная легкоподвижная жидкость с $t_{кип} = 101{,}2°C$. Применяется в качестве растворителя. При хлорировании нитрометана получают трихлор-

нитрометан (хлорпикрин) $CCl_3—NO_2$, который используют в органических синтезах и для борьбы с грызунами в зернохранилищах.

Нитроэтан $CH_3—CH_2—NO_2$ — жидкость с $t_{кип} = 114°C$. Употребляется в качестве растворителя и как исходный продукт в синтезе уксусной кислоты. Нитропарафины применяются в качестве вулканизаторов (в резиновой промышленности), при получении пластмасс и многих органических соединений.

§ 4. Амины

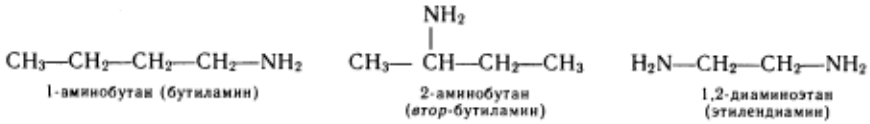
Амины — продукты замещения атомов водорода в углеводородах на аминогруппы — NH_2.

Эти соединения можно рассматривать и как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены алкильными радикалами. В зависимости от этого различают первичные (I), вторичные (II) и третичные (III) амины:

NH_3	$CH_3—NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
	I	II	III
аммиак	метиламин	диметиламин	триметиламин

Амины, содержащие в молекуле две аминогруппы, называются *диаминами*.

Номенклатура. По систематической номенклатуре названия аминов образуют добавлением слова **амин** или **диамин** к названию соответствующего углеводорода:



Получение. 1. Восстановление нитросоединений в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):

$$R—NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Pt} R—NH_2 + 2H_2O$$

или пропускание смеси паров спирта и аммиака при 300°C над Al_2O_3:

$$C_{16}H_{33}OH + NH_3 \rightarrow C_{16}H_{33}NH_2 + H_2O$$

2. Аминирование галогеналкилов в спиртовом растворе (А. Гофман, 1849):

$$R—CH_2Cl + NH_3 \rightarrow R—CH_2NH_2 \cdot HCl \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{\text{алкиламин}}{R—CH_2NH_2} + NH_4Cl$$

$$R—CH_2NH_2 + R—CH_2Cl \rightarrow (RCH_2)_2NH \cdot HCl \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{\text{диалкиламин}}{(RCH_2)_2NH} + NH_4Cl$$

$$(RCH_2)_2NH + R—CH_2Cl \rightarrow (RCH_2)_3N \cdot HCl \overset{NH_3}{\rightleftharpoons} \underset{\text{триалкиламин}}{(RCH_2)_3N} + NH_4Cl$$

$$(RCH_2)_3N + R—CH_2Cl \rightarrow \underset{\substack{\text{хлористый} \\ \text{тетраалкиламмоний}}}{[(RCH_2)_4N]^+Cl^-}$$

Эти реакции идут по механизму нуклеофильного замещения (S_N).

Физические свойства. Низшие гомологи (метиламин, диметиламин и триметиламин) — газы, хорошо растворимые в воде. Более сложные амины — жидкости с неприятным запахом испорченной рыбы. Высшие амины — твердые, нерастворимые в воде вещества без запаха.

Химические свойства. Свойства аминов определяются аминогруппой, азот которой содержит неподеленную пару электронов. Поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства. Так, в водных растворах амины, присоединяя протон, образуют аммонийные соединения:

$$R{-}\ddot{N}H_2 + H{-}OH \rightleftarrows [R{-}NH_3]OH \rightleftarrows [R{-}NH_3]^+ + OH^-$$

Эти растворы имеют щелочную реакцию, так как содержат в избытке ионы OH^-.

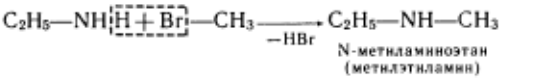
1. Амины, обладая основными свойствами, реагируют с кислотами с образованием солей:

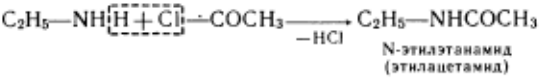
$$R{-}NH_2 + HCl \rightarrow [R{-}NH_3]^+Cl^-$$

Следует подчеркнуть, что основность аминов ($K_b = 10^{-3}-10^{-4}$) выше основности аммиака ($K_b^* = 1{,}8\cdot10^{-5}$).

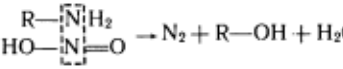
Соли аминов можно рассматривать как комплексные соединения. При этом атом азота в них является центральным и имеет координационное число, равное четырем.

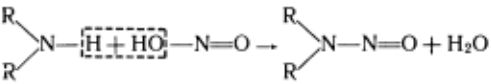
2. Амины вступают в реакции алкилирования и ацилирования:





3. 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 не взаимодействует.

---

* Константа равновесия реакции $R{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows R{-}\overset{+}{N}H_3 + H\overset{-}{O}$, равная $\dfrac{[R{-}\overset{+}{N}H_3][H\overset{-}{O}]}{[R{-}NH_2]} = K_b$, называется *константой основности*.

Отдельные представители. *Метиламин* (*аминометан*) CH_3NH_2 — газ. Используется при синтезе лекарственных препаратов и красителей антрахинонового ряда.

Диметиламин (N-*метиламинометан*) $(CH_3)_2NH$ — газ. Применяется в качестве ускорителя вулканизации каучука и как исходный продукт при получении высокоэффективных лекарственных препаратов (аминазин и др.).

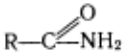
Высшие амины (C_{12}—C_{20}) можно вводить в уплотняющие составы, замазки, дорожные покрытия и т. д. Они улучшают адгезию материалов к влажным поверхностям. Эти амины оказались хорошими ингибиторами коррозии стали, алюминия и других металлов. Высшие жирные амины применяются в лакокрасочной и резиновой промышленности. Четвертичные соли таких аминов могут использоваться в качестве катионоактивных ПАВ.

Этилендиамин (*1,2-диаминоэтан*) $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ — жидкость с запахом аммиака, $t_{кип}=116{,}5°C$. Используется в производстве ПАВ.

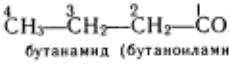
Гексаметилендиамин (1,6-*диаминогексан*) $H_2N(CH_2)_6NH_2$ — кристаллическое вещество с $t_{пл}=42°C$. Вступая в реакцию поликонденсации с адипиновой кислотой, образует синтетическое полиамидное волокно — *анид* (в США, Франции и Италии оно называется *найлоном* 6,6, в ЧССР — *новадюром*).

§ 5. Амиды кислот

Амиды кислот — продукты замещения гидроксильной группы карбоновых кислот аминогруппой (или водорода в аммиаке ацильной группой):



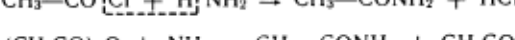
Номенклатура. Названия амидов производят от систематического названия соответствующей кислоты замещением окончания **-овая** на **-амид:**

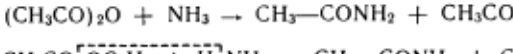


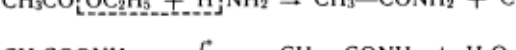
бутанамид (бутанокламид)

Получение. Амиды кислот получают действием аммиака на хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры или при сплавлении аммонийных солей карбоновых кислот:



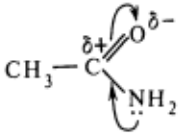




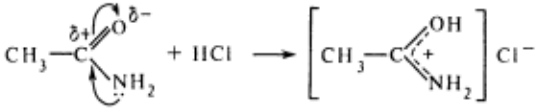


Физические свойства. Амиды кислот — кристаллические вещества (исключение — жидкий амид муравьиной кислоты — *формамид*). В ИК-спектрах амиды кислот определяются двумя полосами. Полоса 1690—1630 $см^{-1}$ соответствует валентному колебанию карбонильной группы, а полосы 1620—1590 и 1550—1510 $см^{-1}$ — деформационному колебанию NH.

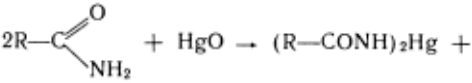
Химические свойства. В отличие от аммиака у амидов основные свойства выражены слабо. Это объясняется влиянием кислотного остатка — ацила, карбонильная группа которого оттягивает свободную пару электронов от атома азота:



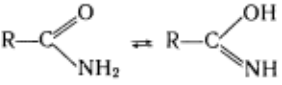
Однако, несмотря на слабые основные свойства, амиды образуют соли с сильными кислотами. Протонизация при этом идет преимущественно по атому кислорода, который более основен:



В то же время водород аминогруппы способен замещаться на металл, проявляя слабо выраженные кислые свойства ($pK_a = 25$):



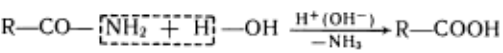
При этом возможна внутримолекулярная амидо-имидная таутомерия:



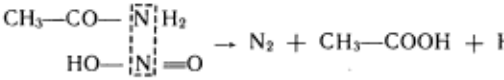
Однако амидная форма устойчивее имидной на 94,2 кДж/моль.

Таким образом, амиды проявляют довольно слабые кислые свойства и еще более слабые основные.

При кипячении с водой в присутствии кислот или щелочей амиды подвергаются гидролизу:



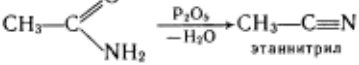
Действие азотистой кислоты на амиды приводит к выделению свободного азота:



Амиды, восстанавливаясь, превращаются в амины:

$$R{-}CO{-}NH_2 + 4H \rightarrow R{-}CH_2NH_2 + H_2O$$

Сильные водоотнимающие средства, например P_2O_5, способны превращать амиды в нитрилы:



Отдельные представители. *Ацетамид (этанамид)* — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 83°C$. Легко растворяется в воде, спирте, глицерине. Используется в качестве растворителя для многих органических соединений. Применяется также в производстве бумаги, кожи и других изделий.

Высшие амиды (C_9—C_{21}) могут служить в качестве добавок при формовании водостойких гипсовых плит.

§ 6. Нитрилы и изоцианиды

Нитрилы (цианиды) и изоцианиды являются изомерными соединениями:

$R{-}C{\equiv}N$	$R{-}N{\equiv}C$
нитрил	изоцианид

В молекуле нитрила алкильная группа связана с углеродом, а в изоцианиде — с азотом.

Номенклатура. Названия нитрилов по систематической номенклатуре образуются из наименований углеводородов с добавлением слова **нитрил** в качестве окончания или **цианид** и названия радикала:

$CH_3{-}C{\equiv}N$	$C_2H_5{-}C{\equiv}N$
этаннитрил, или метилцианид	пропаннитрил, или этилцианид

Изоцианиды обычно называют исходя из названия радикалов. По систематической номенклатуре к названию радикала добавляют слово **изоцианид**:

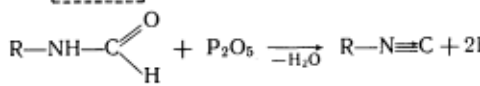
$CH_3{-}NC$	$C_2H_5{-}NC$
метилизоцианид	этилизоцианид

Получение. Нитрилы можно получать дегидратацией амидов карбоновых кислот действием P_2O_5 или взаимодействием галогеналкилов с цианистым калием:

$$R{-}\boxed{I + K}{-}CN \rightarrow R{-}C{\equiv}N + KI$$

Изоцианиды получают нагреванием галогеналкилов с цианидом серебра или при действии P_2O_5 на алкилформамиды:

$$R{-}\boxed{I + Ag}CN \rightarrow R{-}N{\equiv}C + AgI$$



Различные результаты при действии KCN и AgCN можно объяснить тем, что цианиды щелочных металлов содержат ионы циана CN^-, а цианид серебра — ковалентносвязанные атомы серебра.

Строение. Нитрилы и изоцианиды имеют тройную углерод-азотную связь, состоящую из одной σ-связи и двух π-связей:

$R—C\equiv N$ $R—N\equiv C$

Однако в нитрилах атомы углерода и азота отдают в общее пользование для образования этих связей по три электрона; в изоцианидах атом азота отдает четыре электрона, а углерод только два, предоставляя в то же время свободную *p*-орбиталь для электронов азота. Таким образом, в группировке NC одна из связей является донорно-акцепторной:

$R—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$ или $R—N\equiv C$

Связь $C\equiv N$ характеризуется большой прочностью и высокой полярностью.

Физические свойства. Низшие нитрилы, содержащие в молекуле до 11 атомов углерода, — жидкости, нерастворимые в воде (за исключением этан- и пропаннитрилов). Высшие нитрилы — твердые кристаллические вещества.

Изоцианиды — ядовитые жидкости. Их температуры кипения ниже, чем у изомерных им нитрилов.

Наличие тройной связи в нитрильной и изоцианидной группировках подтверждается характеристической частотой в ИК-спектрах: в нитрилах в области 2260—2240 $см^{-1}$, в изоцианидах в области 2180—2120 $см^{-1}$ (для сравнения: тройная связь —C≡C— имеет полосу поглощения в области 2300—2100 $см^{-1}$).

Химические свойства. По химическому поведению нитрилы и изоцианиды сильно отличаются.

Нитрилы (в присутствии минеральных кислот или щелочей) и изоцианиды (в присутствии только минеральных кислот) подвергаются гидролизу, образуя различные продукты: нитрилы дают вначале амиды, а затем карбоновые кислоты, а изоцианиды — первичные амины и муравьиную кислоту:

$$R—C\equiv N + H_2O \rightarrow R—C(=O)—NH_2 \xrightarrow{H_2O} R—COONH_4 \rightarrow R—COOH$$

$$R—N\equiv C + 2H_2O \rightarrow R—NH_2 + HCOOH$$

Нитрилы и изоцианиды при восстановлении образуют соответственно первичные и вторичные амины:

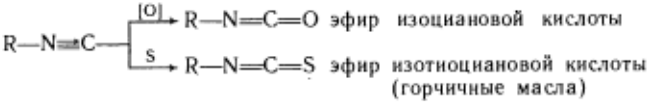
$$R—C\equiv N + 2H_2 \rightarrow R—CH_2—NH_2$$

$$R—N\equiv C + 2H_2 \rightarrow R—NH—CH_3$$

При нагревании до 250°C изоцианиды перегруппировываются в нитрилы:

$$R—N\equiv C \xrightarrow{t^\circ} R—C\equiv N$$

Изоцианиды могут участвовать в реакциях присоединения:

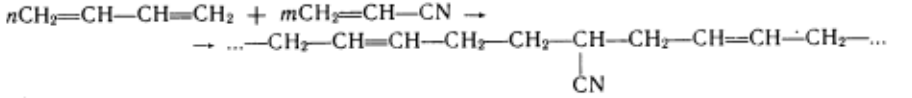


Образовавшиеся при окислении изоцианидов эфиры изоциановой кислоты R—N=C=O изомерны эфирам циановой кислоты R—O—C≡N. Эти соединения отвечают двум изомерным кислотам — *циановой* и *изоциановой* ($pK_a = 3{,}66$):



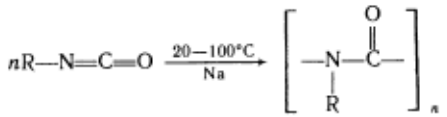
Отдельные представители. *Ацетонитрил (этаннитрил)* CH_3CN — жидкость с характерным эфирным запахом, $t_{кип} = 81{,}6°C$. Применяется в качестве растворителя и как исходный продукт для синтеза многих органических соединений.

Акрилонитрил (пропеннитрил) $CH_2=CH—CN$ — жидкость, $t_{кип} = 78°C$. Применяется для получения синтетического волокна, заменяющего шерсть, *нитрона* (в США — *орлон, акрилан*), обладающего хорошей термо- и светостойкостью и высокими физико-механическими показателями. Акрилонитрил используется при производстве бутадиеннитрильного синтетического каучука (СКН), имеющего высокую масло- и бензостойкость:



Этот каучук может применяться и в качестве клея при изготовлении двухслойной поливинилхлоридной пленки для защиты от морской воды. Эта пленка обладает гидроизоляционными свойствами и препятствует обрастанию подводными организмами, поэтому она применяется при строительстве гидротехнических сооружений.

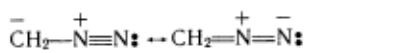
Эфиры изоциановой кислоты — *изоцианаты* применяются в качестве мономеров для получения *полиизоцианатов:*



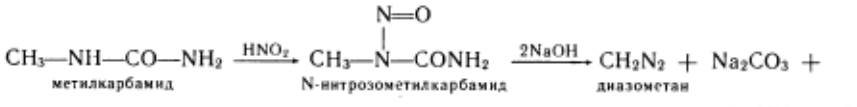
§ 7. Алифатические диазосоединения

Диазосоединения — вещества, содержащие в молекуле группировку из двух атомов азота.

Простейшим представителем диазосоединений алифатического ряда является диазометан CH_2N_2. Его строение можно представить в виде двух структур:



Получение. Диазометан удобно получать действием азотистой кислоты на метилкарбамид:



$$CH_3{-}NH{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3{-}N(N{=}O){-}CONH_2 \xrightarrow{2NaOH} CH_2N_2 + Na_2CO_3 + NH_3 + H_2O$$

метилкарбамид — N-нитрозометилкарбамид — диазометан

Химические свойства. Диазометан и другие алифатические диазосоединения неустойчивы и крайне реакционноспособны. При нагревании они разлагаются со взрывом, реагируют с водой, галогенами, галогеноводородами, выделяя при этом азот:

$$R{-}CHN_2 + H{-}OH \rightarrow R{-}CH_2OH + N_2$$

При пиролизе или фотохимическом воздействии диазометан распадается на азот и свободный радикал — *метилен (карбен)*:

$$CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu;\ t^\circ} CH_2{:} + N_2$$

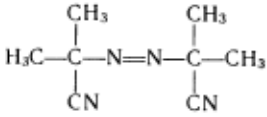
Разложением диазометана в эфирном растворе в присутствии катализатора (медный порошок или трифторид бора) можно получить полиэтилен линейного строения:

$$nCH_2N_2 \rightarrow [{-}CH_2{-}CH_2{-}]_{n/2} + nN_2$$

Отдельные представители. *Диазометан* CH_2N_2 — токсичный и взрывоопасный газ желтого цвета, с неприятным запахом, $t_{кип} = -23°C$. Употребляется чаще всего в виде эфирного раствора. Используется во многих органических синтезах. Например, часто применяется в качестве метилирующего агента:

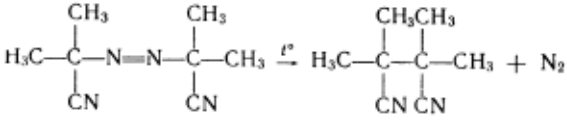
$$R{-}COOH + CH_2N_2 \rightarrow R{-}COOCH_3 + N_2$$

Этиловый эфир диазоуксусной кислоты $N_2CH{-}COOC_2H_5$ и *2,2-азо-бис-изобутиронитрил*



широко используются в качестве органических *порофоров* (порообразователей) для производства газонаполненных пластмасс. Такие полимерные материалы применяются во многих областях промышленности, в том числе и в строительстве, в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Порофор 2,2-азо-бис-изобутиронитрил относится к газообразователям, выделяющим газ (азот) вследствие необратимого термического разложения:



Эта реакция протекает через промежуточную стадию образования свободных радикалов. В связи с этим порофор можно применять в качестве инициатора реакции полимеризации, причем в отличие от пероксида бензоила он не обладает окисляющим действием.

К серу- и азотсодержащим соединениям относятся также соответствующие производные угольной кислоты (см. гл. VII).

ГЛАВА VI

Соединения со смешанными функциями

Если в молекуле углеводорода содержатся одновременно две (или более) различные функциональные группы, то такие соединения называются *соединениями со смешанными функциями.*

К этой большой группе органических веществ относятся гидроксикислоты, аминокислоты, альдегидо- и кетокислоты и углеводы.

ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

§ 1. Классификация. Номенклатура и изомерия

Гидроксикислоты (оксикислоты) — органические соединения, содержащие в молекуле две функциональные группы — карбоксильную и спиртовой гидроксил, например:

$HOCH_2—COOH$

гидроксиуксусная, или гликолевая, кислота

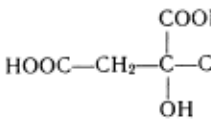
Гидроксикислоты можно рассматривать, таким образом, как гидроксильные производные соответствующих органических кислот.

Гидроксикислоты классифицируют по основности (по числу карбоксильных групп) и атомности (по числу гидроксильных групп, включая и гидроксилы карбоксильных групп). Другими словами, для гидроксикислот существуют понятия и основности, и кислотности:

$HOCH_2—COOH$ — одноосновная двухатомная кислота (гликолевая)

$HOOC—CHOH—COOH$ — двухосновная трехатомная кислота (тартроновая)

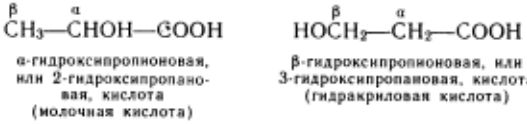
$HOOC—CHOH—CHOH—COOH$ — двухосновная четырехатомная кислота (винная)



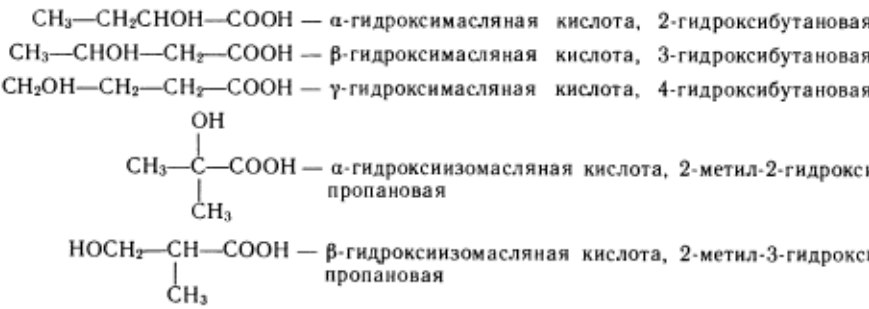
— трехосновная четырехатомная кислота (лимонная)

Номенклатура. Гидроксикислоты обычно имеют тривиальные названия (молочная, яблочная, лимонная и т. д.); по ИЮПАК их

называют по соответствующим карбоновым кислотам с добавлением приставки **гидрокси-**. Положение спиртового гидроксила в цепи указывается цифрами (систематическая номенклатура). Нумерация начинается с углерода карбоксильной группы. По рациональной номенклатуре положение гидроксила обозначается буквами греческого алфавита (α-, β, γ и т. д.) а кислоту, к которой добавляется приставка **гидрокси-**, называют тривиальным названием. Например:



Изомерия гидроксикислот зависит от нескольких причин. Во-первых, она определяется изомерией углеродной цепи, а во-вторых, — взаимным расположением спиртовой и карбоксильной групп. Например, гидроксикислота с четырьмя углеродными атомами имеет пять структурных изомеров:



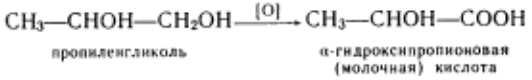
Кроме структурной изомерии для гидроксикислот характерен еще один вид изомерии — *оптическая,* или *зеркальная,* изомерия, которая будет рассмотрена ниже на примере молочной (α-гидроксипропионовой) кислоты.

Гомологический ряд одноосновных гидроксикислот начинается с гидроксимуравьиной (угольной) кислоты: HO—COOH. Следующий представитель этого ряда — гидроксиуксусная (гликолевая) кислота $CH_2OH—COOH$. Эти две кислоты структурных изомеров не имеют. Гидроксипропионовая кислота — третий член гомологического ряда — имеет два изомера: α-гидроксипропионовую кислоту и β-гидроксипропионовую кислоту. Следующий гомолог — оксимасляная кислота — существует в виде пяти структурных изомеров.

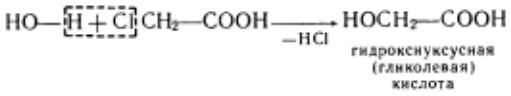
§ 2. Способы получения

Гидроксикислоты, содержащие одновременно гидроксильную и карбоксильную группы, получают или из гидроксисоединений, вводя в них карбоксильную группу, или из карбоновых кислот введением в молекулу гидроксильной группы:

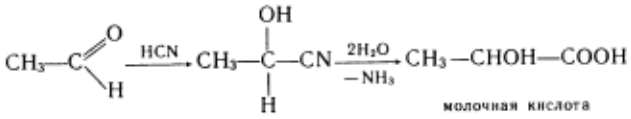
1. Окисление гликолей:



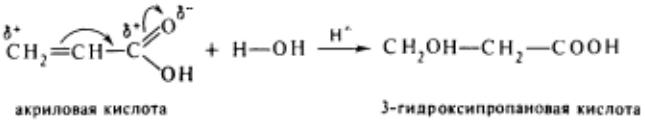
2. Гидролиз галогенопроизводных (замена атома галогена на гидроксил):



3. Омыление гидроксинитрилов, полученных из альдегидов или кетонов:



4. Гидратация непредельных кислот:



§ 3. Физические свойства

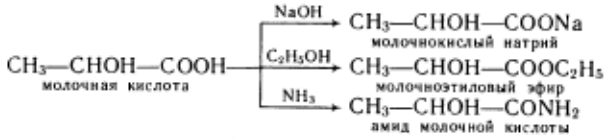
Одноосновные гидроксикислоты с небольшой молекулярной массой представляют собой сиропообразные или твердые вещества. Двухосновные гидроксикислоты — твердые кристаллические соединения, растворимость которых в воде выше, чем соответствующих карбоновых кислот. Они отличаются от карбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов более высокими температурами плавления и кипения. У гидроксикислот сильнее выражены кислотные свойства. Например:

Гидроксикислоты	p K_a	Карбоновые кислоты	pK_a
$CH_3—CHOH—COOH$	3,85	$CH_3—CH_2—COOH$	4,87
$HOCH_2—CH_2—COOH$	4,51		
$HOOC—CH_2—CHOH—COOH$	3,42	$HOOC—CH_2—CH_2—COOH$	4,17
$HOOC—(CHOH)_2—COOH$	2,98		

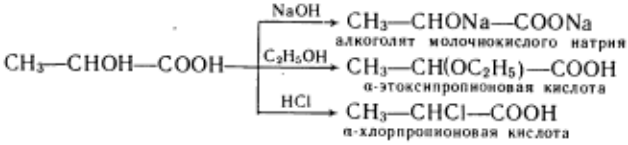
§ 4. Химические свойства

Химические свойства гидроксикислот определяются присутствием в них карбоксильной и гидроксильной групп. Иногда эти группы участвуют в химических превращениях независимо друг от друга, но чаще химическое поведение гидроксикислот и характер образующихся при этом продуктов определяются взаимным влиянием

этих групп. Например, как кислоты они способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и т. д.:



Вступая в химические реакции как спирты, гидроксикислоты дают алкоголяты, простые эфиры и галогенопроизводные. Так, молочная кислота при этом образует



При действии на молочную кислоту PCl_5 происходит замещение на галоген двух гидроксилов — спиртового и карбоксильного:

$$CH_3—CHOH—COOH + 2PCl_5 \rightarrow CH_3—CHCl—COCl + 2POCl_3 + 2HCl$$

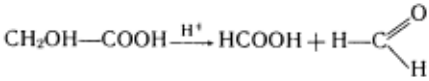
хлорангидрид
α-хлорпропионовой кислоты

Гидроксикислоты легко окисляются. Однако гидроксикислоты обладают и специфическими, присущими только им свойствами. Это связано с взаимным влиянием двух групп — спиртовой и карбоксильной. Так, α-гидроксикислоты легко восстанавливаются в соответствующие карбоновые кислоты при действии иодоводорода:

$$CH_2OH—COOH + 2HI \rightarrow CH_3—COOH + H_2O + I_2$$

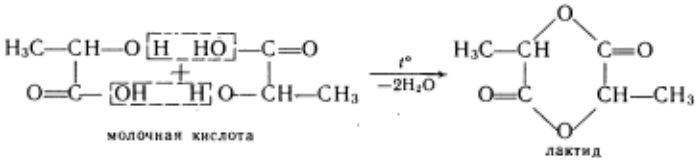
гликолевая кислота

При кипячении с разбавленными минеральными кислотами они распадаются с выделением муравьиной кислоты, например:

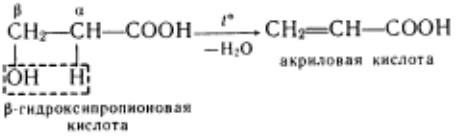


Все гидроксикислоты при нагревании легко отщепляют воду. По характеру образовавшихся продуктов можно судить о строении этих гидроксикислот.

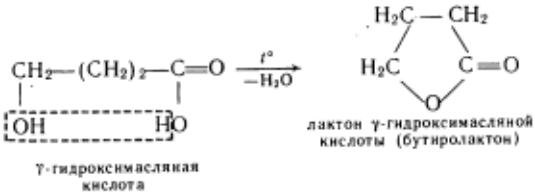
α-Гидроксикислоты при нагревании образуют с отщеплением воды циклические сложные эфиры — *лактиды*, состоящие из остатков двух молекул:



β-Гидроксикислоты при этом образуют непредельные кислоты:



γ- и δ-Гидроксикислоты, выделяя воду, дают лактоны — внутренние сложные эфиры (А. М. Зайцев):



§ 5. Оптическая, или зеркальная, изомерия

На примере некоторых гидроксикислот, например молочной, мы встречаемся с новым видом изомерии — *оптической,* или *зеркальной.* Этот вид изомерии, как и рассмотренная ранее геометрическая (*цис-транс*-изомерия), является частным случаем *пространственной изомерии* (стереоизомерии)*.

Из курса физики известно, что свет представляет собой электромагнитные волны, колебания которых перпендикулярны направлению их распространения. В естественном свете такие колебания происходят в различных плоскостях. Если же луч света пропустить через призму Николя (рис. 19), то электромагнитные колебания будут происходить только в одной определенной плоскости. Такой луч света называется *поляризованным.* Плоскость, перпендикулярная плоскости колебаний поляризованного света, является *плоскостью поляризации.*

Некоторые органические соединения способны вращать плоскость поляризации света. Такие соединения называются *оптически активными* и существуют в виде двух оптических изомеров. Один из этих изомеров вращает плоскость поляризации вправо, а другой — на тот же угол влево (рис. 20). Для обозначения этих вращений пользуются обычно знаками (+) и (—) или d и l, которые ставят перед формулой оптического изомера. Такие изомеры называются *антиподами* или *энантиомерами* (от греч. enantio — противоположный). Смесь, состоящая из равных количеств левого и правого изомеров (оптических антиподов), называется *рацемической смесью* или *рацематом* и обозначается (+) или буквой r (или dl).

---

* Известны три вида изомерии: *структурная, пространственная* (стереоизомерия) и *валентная.* Пространственная изомерия включает *конфигурационную* (геометрическую и оптическую изомерии) и *конформационную* (поворотную, или вращательную, изомерию).

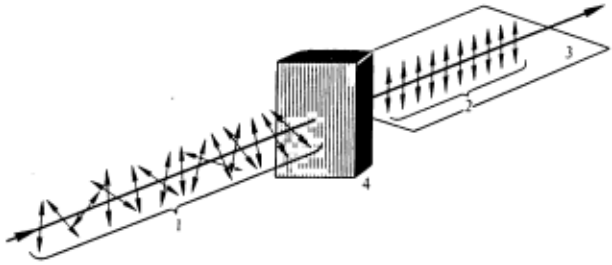


Рис. 19. Схематическое изображение электромагнитных колебаний в луче обыкновенного и поляризованного света:

1 — в обыкновенном свете; *2* — в поляризованном свете; *3* — плоскость поляризации; *4* — призма Николя

Рацемическое вещество оптически не активно в результате взаимной компенсации оптической активности входящих в нее оптических изомеров.

В чем причина появления оптической активности у некоторых органических веществ? Ответ на этот вопрос был дан на основании тетраэдрической теории Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля (1874). Согласно этой теории оптической активностью обладают соединения, молекулы которых имеют асимметрическое строение. В состав таких молекул входит *асимметрический атом углерода**, т. е. *атом, у которого все четыре валентности затрачены на соединение с различными атомами или группами атомов* (рис. 21). Такая система не имеет ни одного элемента симметрии — ни центров, ни осей, ни плоскости.

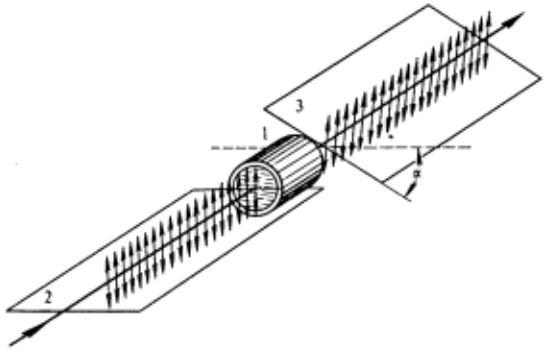


Рис. 20. Изменение плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активное вещество:

1 — оптически активное вещество; *2* — первоначальная плоскость поляризации; *3* — плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

* В формулах такой атом углерода обозначается звездочкой (*). Существуют оптически активные соединения, которые не содержат асимметрического атома углерода и тем не менее обнаруживают оптическую активность, например производные аллена.

Любое органическое соединение, содержащее асимметрический атом углерода, можно представить в виде двух пространственных форм (моделей), которые содержат одинаковое число одних и тех же атомов или групп атомов, но расположенных вокруг асимметрического углеродного атома таким образом, что при наложении этих пространственных моделей нельзя добиться их полного совмещения (рис. 22).

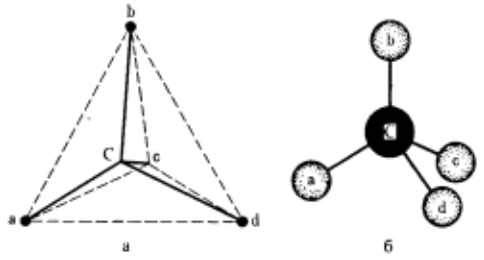


Рис. 21. Модели асимметрического атома углерода:
а — тетраэдрическая; б — шаростержневая

Эти две формы (модели) отличаются друг от друга как предмет от своего зеркального изображения, поэтому такая изомерия и получила название «зеркальной». Молекулы (или их модели), которые нельзя совместить в пространстве и которые относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению, называются *хиральными* (от греч. «хейр» — рука, т. е. рукоподобными). Таким образом, оптическая изомерия — это явление, обусловленное наличием хиральности в молекулах. Термин «хиральность» иногда применяется вместо понятия «асимметрия» для оптически активных веществ потому, что под «асимметрией» понимается отсутствие абсолютно всех элементов симметрии. Однако, например, одна из двухосновных гидроксикислот — винная, имея один элемент симметрии (ось в центре молекулы), является в то же время оптически активным веществом.

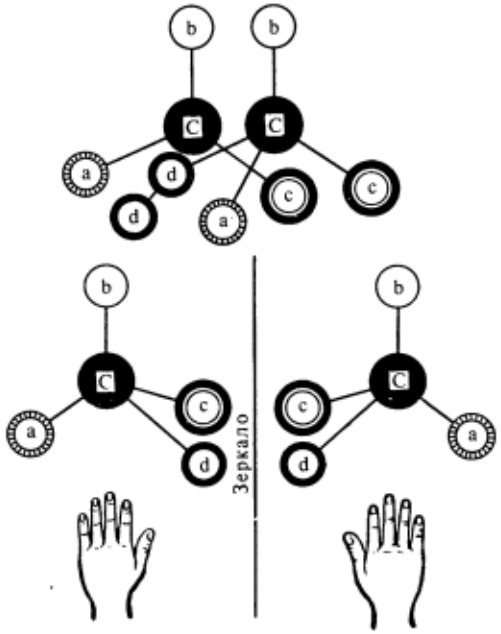
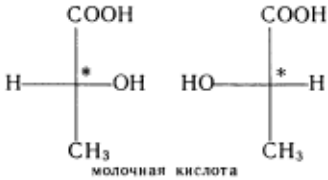


Рис. 22. Несовместимость оптических изомеров

Молекула может иметь несколько асимметрических атомов углерода. Между числом асимметрических атомов углерода (n) в молекуле и числом оптических изомеров (N) существует зависимость $N=2^n$.

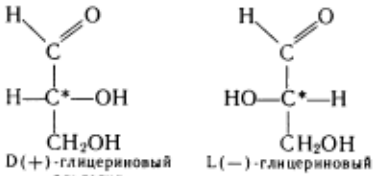
При изображении оптически активных веществ обычно поль-

зуются *проекционными формулами,* предложенными Э. Фишером. Они представляют собой проекции тетраэдрических моделей, соответствующих молекуле оптически активного вещества, на плоскость бумаги:



молочная кислота

Оптические изомеры (антиподы) различаются не только знаком вращения, но и расположением заместителей у асимметрического атома углерода, т. е. *конфигурацией.* Было условно принято, что оптически активные соединения, у которых гидроксил в проекционной формуле находится справа от асимметрического атома углерода, относятся к D-ряду, а слева — к L-ряду. В качестве такого стандарта был выбран глицериновый альдегид (М. А. Розанов, 1906):

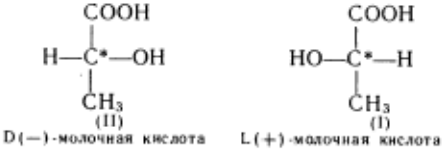


D(+)-глицериновый альдегид

L(−)-глицериновый альдегид

Знаки D и L не указывают направление вращения плоскости поляризации, а информируют лишь об относительном пространственном расположении групп у асимметрического атома углерода. Поэтому знаки вращения и конфигурации (D и L) могут и не совпадать (у глицеринового альдегида такое совпадение случайно).

Одним из простейших оптически активных веществ является молочная (α-гидроксипропионовая) кислота CH_3—*CHOH—COOH. В ее молекуле содержится один асимметрический атом углерода, поэтому молочная кислота существует в трех формах: правовращающая (+) (I), левовращающая (−) (II) и оптически недеятельная (рацемат) (∓) (III):



D(−)-молочная кислота

L(+)-молочная кислота

(III) рацемат

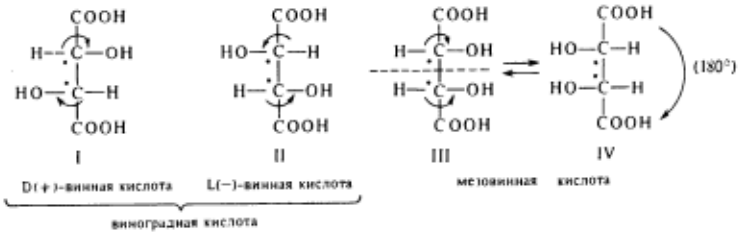
Правовращающая молочная кислота относится к L-ряду, а левовращающая, соответствующая по конфигурации D-глицериновому альдегиду, является D(—)-молочной кислотой.

Стереоизомеры, кроме знака вращения плоскости поляризации, ничем не отличаются друг от друга: их химические и физические свойства совершенно одинаковы. В то же время рацематы резко отличаются по физическим свойствам от активных стереоизомеров.

Структурный изомер молочной кислоты — β-гидроксипропионовая кислота — оптических изомеров не имеет, так как в ее молекуле $HO—CH_2—CH_2—COOH$ нет ни одного асимметрического атома углерода.

Итак, если молекула имеет один асимметрический атом углерода, она всегда хиральна. Однако это вовсе не обязательно при большем числе таких атомов в молекуле. Например, стереоизомерия винной кислоты отличается определенной сложностью. Винная кислота имеет два асимметрических атома, а поэтому следует ожидать существования четырех оптических изомеров и двух рацематов.

В действительности же винная кислота имеет два оптически активных изомера, один недеятельный изомер и один рацемат:



Разберемся, в чем тут дело. Если каждый асимметрический атом углерода обеспечивает правое или левое вращение, то для винной кислоты можно представить следующие комбинации таких вращений:

1) $\overset{+}{-}$ 2) $\overset{-}{+}$ 3) $\overset{+}{+}$ 4) $\overset{-}{-}$

Структуры I и II (D-винная и L-винная кислоты) являются зеркальными изображениями друг друга, а значит, оптическими антиподами. Структуры III и IV при повороте на 180° вокруг оси, перпендикулярной плоскости листа, совпадают, т. е. они идентичны и повторяют друг друга. Таким образом, это одна и та же кислота, называемая *мезовинной кислотой*. Верхняя и нижняя части ее молекулы содержат совершенно одинаковые группы. Асимметрический атом углерода верхней части молекулы обеспечивает вращение вправо, а такой же углеродный атом нижней части молекулы — влево. Очевидно, в результате таких одинаковых по величине, но противоположных по направлению вращений отдельных частей молекулы произойдет внутримолекулярная компенсация. Поэтому

мезовинная кислота хотя и содержит два асимметрических атома углерода, не обладает оптической активностью. Она не может быть разделена на оптически активные изомеры.

Смесь правовращающей и левовращающей винных кислот называется *виноградной кислотой*. Эта кислота также недеятельна, но может быть расщеплена на антиподы: правовращающую (+) винную кислоту (*виннокаменную*), встречающуюся в природе (D-винная), и левовращающую (—), получаемую при расщеплении виноградной кислоты (L-винная).

§ 6. Отдельные представители

Молочная кислота, или *α-гидроксипропионовая,*

CH_3—*CHOH—COOH

существует в виде двух оптических изомеров и одного рацемата. При молочнокислом брожении образует рацемат — молочная кислота брожения. Она накапливается при получении всех видов молочнокислых продуктов, при солении, силосовании и т. д. Из мышц тканей животных может быть выделен правовращающий изомер — *мясомолочная кислота.* Левовращающий изомер молочной кислоты образуется при сбраживании сахаров особыми бактериями. Молочная кислота применяется в кожевенной и пищевой промышленности, а также в медицине. Некоторые гидроксикислоты используют в качестве замедлителей схватывания бетона и улучшения его удобоукладываемости.

Яблочная кислота, или *моногидроксиянтарная,*

HOOC—CH_2—*CHOH—COOH

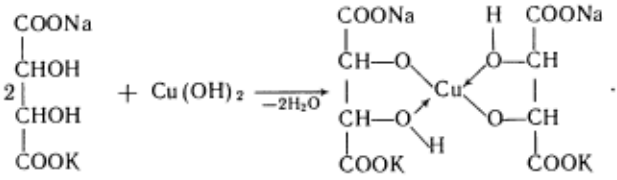
содержится в недозрелых фруктах и ягодах, например рябине. Существует в виде двух оптических изомеров и рацемата. В природе широко распространен левовращающий стереоизомер [L (—)].

Винная кислота, или *дигидроксиянтарная,*

HOOC—*CHOH—*CHOH—COOH

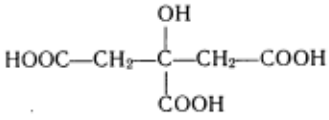
встречается в виде двух оптических изомеров, рацемата и мезовинной кислоты. В природе распространена правовращающая (D-винная) кислота — *виннокаменная,* $t_{пл}$ = 170°C. Содержится она в винограде и некоторых растениях. Используется в пищевой промышленности, аналитической химии и медицине. Нашли применение и ее соли. Например, калиево-натриевая соль винной кислоты NaOOC—CHOH—CHOH—COOK, известная под названием *сегнетовой соли.* Она входит в состав «реактива Фелинга», применяющегося в аналитической химии для определения восстанавливающих веществ (альдегидов, сахаров и т. д.). Для этого смешивают водный раствор $CuSO_4$ с щелочным раствором сегнетовой соли:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



В присутствии соли винной кислоты щелочь не осаждает гидроксид меди, так как последняя растворяется в растворе сегнетовой соли, образуя комплексное соединение. При восстановлении такого раствора на холоду выпадает оранжево-желтый осадок гидроксида меди (I), а при нагревании — красный осадок оксида меди (I).

Лимонная кислота



твердое кристаллическое вещество с $t_{пл} = 153°C$, $pK_a = 3{,}13$. Содержится в лимонах (до 6—7%), листьях махорки (до 10%), смородине и т. д. Получают в промышленности лимоннокислым брожением глюкозы под действием специальных грибков, а также из листьев махорки. Применяется в пищевой и текстильной промышленности, медицине.

АМИНОКИСЛОТЫ

§ 7. Классификация. Номенклатура и изомерия

Соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и амино-группы, называются аминокислотами. Простейшей аминокислотой является аминоуксусная кислота (глицин) $H_2N—CH_2—COOH$.

В молекулах аминокислот может содержаться и более одной амино- и карбоксильной групп, т. е. кроме моноаминомонокарбоновых кислот бывают моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые и т. д. кислоты. Встречаются аминокислоты, содержащие в молекуле гидрокси- и тиольные (SH) группы.

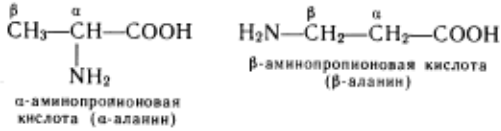
Аминокислоты имеют тривиальные названия (например, аминоуксусная кислота называется иначе *гликоколом* или *глицином*, а аминопропионовая кислота — *аланином* и т. д.). Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей алифатической кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слова **амино-**. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами:

$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$

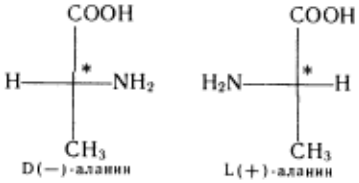
6-аминогексановая кислота

Называя аминокислоту по рациональной номенклатуре слово «амино» ставят перед тривиальным названием карбоновой кислоты, а положение аминогруппы обозначают буквами греческого алфавита. Так, рациональное название 6-аминогексановой кислоты — ε-аминокапроновая кислота.

Изомерия аминокислот, как и гидроксикислот, зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α-, β-, γ- и т. д. аминокислоты):



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

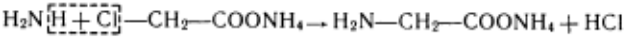


Следует отметить, что все аминокислоты, входящие в состав белков, относятся к L-ряду.

§ 8. Способы получения

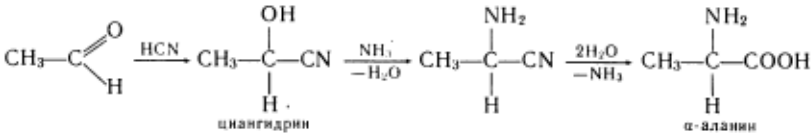
1. Гидролиз белковых веществ. При этом образуется сложная смесь различных аминокислот, но в основном α-аминокислот. В настоящее время разработаны методы, позволяющие выделять из этой смеси отдельные аминокислоты в чистом виде.

2. Действие аммиака на соль галогенозамещенных карбоновых кислот:



Эту реакцию проводят с избытком аммиака, так как вначале образуется аммониевая соль галогенозамещенной кислоты.

3. Действие аммиака на α-гидроксинитрилы (цианогидринный метод):



С помощью этой реакции можно перейти от альдегидов и кетонов к аминокислотам.

4. Присоединение аммиака к ненасыщенным кислотам:

$$CH_2{=}CH{-}COOH \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{β-аминопропионовая кислота}}{H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH}$$

Такое присоединение идет против правила Марковникова, но в соответствии с теорией взаимного влияния.

§ 9. Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества с высокой температурой плавления (230—280°С). Многие из них хорошо растворимы в воде. Реакция водных растворов одноосновных аминокислот близка к нейтральной (pH 6,8). Это связано с тем, что аминокислоты содержат одновременно карбоксильную группу, обладающую кислыми свойствами, и аминогруппу, характеризующуюся основными свойствами. Поэтому аминокислоты способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями, являясь, таким образом, амфотерными соединениями.

Моноаминокарбоновые кислоты представляют собой *внутренние соли,* которые образуются при переходе протона от карбоксильной группы к аминогруппе:

$$H_2N{-}CH_2{-}COOH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}{-}CH_2{-}COO^-$$

Такие соли называются *диполярными ионами* (соли с двумя противоположными зарядами). Эти ионы в кислой среде (pH<7) ведут себя как катионы (подавляется диссоциация по карбоксильной группе), а в щелочной среде (pH>7) — как анионы:

$$H_2N{-}CH_2{-}COO^- \xleftarrow[-H_2O]{\overline{O}H} H_2N{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{H^+} H_3\overset{+}{N}{-}CH_2{-}COOH$$

Поэтому в ИК-спектрах нейтральных растворов аминокислот нет полос поглощения, соответствующих свободным амино- и карбоксильным группам. Но если этот раствор подкислить, то появляется полоса поглощения, характерная для карбоксильной группы. При добавлении к раствору щелочи, наоборот, регистрируется полоса, соответствующая аминогруппе.

На основании изложенного ясно, что константы кислотности и основности для аминокислот — довольно малые величины. Например, для аминоуксусной кислоты $K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$, а $K_b = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$. Для большинства карбоновых кислот и алифатических аминов эти константы равны соответственно 10^{-5} и 10^{-4}.

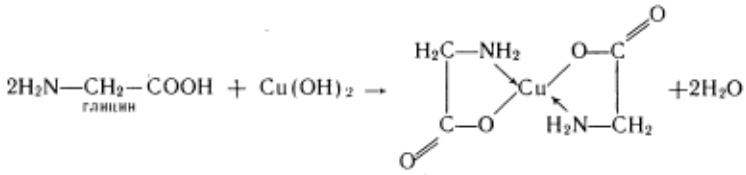
§ 10. Химические свойства

Аминокислоты проявляют свойства, характерные как для кислот, так и аминов. Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, характерными для соединений, содержащих две различные по своей природе функциональные группы.

Образование солей:

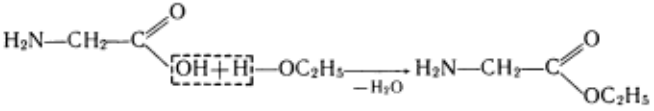
$$H_2N{-}CH_2{-}COOH \begin{cases} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{гидрохлорид глицина}}{[H_3\overset{+}{N}{-}CH_2{-}COOH]\,Cl^-} \\ \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} \underset{\text{натриевая соль глицина}}{H_2N{-}CH_2{-}COONa} \end{cases}$$

Особый интерес представляют внутрикомплексные медные соли α-аминокислот. В этих солях атом меди связан семиполярными связями с атомами азота:



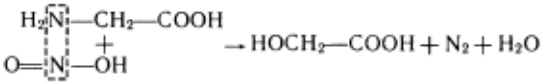
медная соль глицина (интенсивного темно-синего цвета)

Образование сложных эфиров:

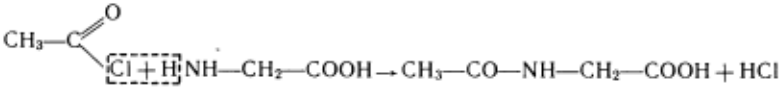


этиловый эфир аминоуксусной кислоты

Образование гидроксикислот (реакция с азотистой кислотой):

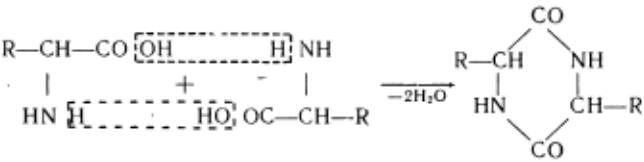


Получение ацильных производных. В качестве ацилирующих агентов применяются галогенангидриды и ангидриды кислот:



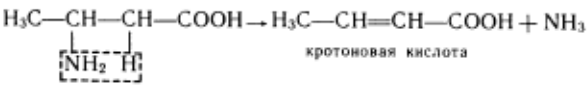
N-ацетиламиноуксусная кислота

Различное отношение аминокислот к нагреванию. *α-Аминокислоты* при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения — *дикетопиперазины:*



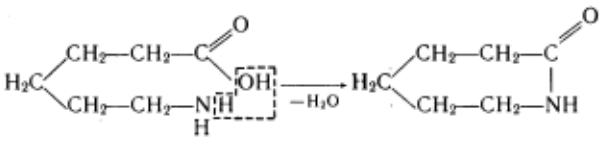
дикетопиперазин

β-Аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:



кротоновая кислота

γ-, δ- и ε-Аминокислоты при нагревании, теряя воду, превращаются в лактамы:



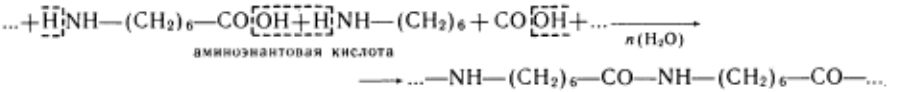
ε-аминокапроновая кислота капролактам

При полимеризации капролактама (или при поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты) образуется высокомолекулярное соединение — полиамид-6, из которого изготовляют волокно *капрон:*

$$[-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$$

Этот процесс идет в присутствии воды, играющей роль активатора, при нагревании (240—270°С) и давлении.

Аминокислоты могут вступать в реакции поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например:



аминоэнантовая кислота

Образующийся полимер используется для получения волокна *энант.* Метиленовые группы в таких полимерах, как и в природных полипептидах, связаны *пептидными связями* —CO—NH—.

§ 11. Белки — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры)

Аминокислоты имеют исключительно важное значение, выполняя роль структурных единиц, из которых состоят все животные и растительные белки. Однако из 150 известных аминокислот только около 20 входят в белковые вещества в качестве постоянных и незаменимых составных частей. Таким образом, белки — это природные высокомолекулярные органические вещества, макромолекулы которых построены из огромного количества остатков аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Белки являются основой всего живого на Земле. Об их огромной роли Ф. Энгельс писал: *«Жизнь есть способ существования белковых тел...* Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и повсюду, где мы встречаем какое-либо белковое тело, не находящееся в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни»*.

Белки представляют собой биополимеры α-аминокислот с очень высокой молекулярной массой (от 5000 до нескольких миллионов). Соединения, построенные из нескольких молекул α-аминокислот, называются *пептидами,* а системы, состоящие из множества соединенных между собой пептидных звеньев, называются *полипептидами.* Молекулы белков состоят из одной или нескольких полипептидных цепей. Полипептидные цепи могут быть открытыми, разветвленными или циклическими. При гидролизе белки распадаются на более простые соединения и в конечном счете — на аминокислоты. Такой процесс протекает ступенчато:

Белки → Пептоны (высокомолекулярные вещества, напоминающие по своим свойствам белки) → Полипептиды (вещества, близкие к пептонам, но менее сложные по структуре) → Дипептиды → α-Аминокислоты

---

* **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд., т. 20, с. 82—83.

По составу белки делятся на *протеины* и *протеиды*. Протеины — это простые белки, состоящие только из остатков аминокислот, а протеиды — более сложные белковые образования, в состав которых кроме белковых веществ входят еще и остатки небелковых соединений.

Большой вклад в решение проблемы строения белковых веществ, синтеза полипептидных фрагментов белковых молекул внесли отечественные ученые — Н. Д. Зелинский, А. Я. Данилевский, В. С. Садиков, Н. И. Гаврилов, Д. Л. Талмуд и др., а также зарубежные исследователи — Фишер, Гофмейстер, Фромажо, Шорм и др.

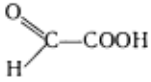
Белки являются прежде всего основным продуктом питания. Применяются они в медицине и легкой промышленности.

АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ (ОКСОКИСЛОТЫ)

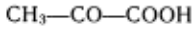
§ 12. Общие сведения об оксокислотах. Кето-енольная таутомерия

Альдегидо- и кетокислоты — соединения, в состав молекул которых наряду с карбоксильной группой входит альдегидная или кетонная группа.

Простейшим представителем альдегидокислот является *глиоксалевая*, или *глиоксиловая, кислота*, а кетокислот — *пировиноградная кислота*:



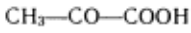
глиоксалевая кислота (2-оксоэтановая кислота)



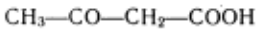
пировиноградная кислота (2-оксопропановая кислота)

В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и альдегидной или кетонной групп различают α-, β-, γ- и т. д. оксокислоты.

Номенклатура. Для наименования альдегидо- и кетокислот часто используют эмпирические названия, например:

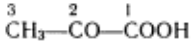


пировиноградная кислота

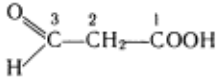


ацетоуксусная кислота

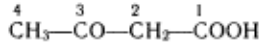
По систематической номенклатуре название оксокислоты составляют из приставки **оксо-** с указанием номера углеродного атома, с которым связан кислород карбонильной группы (углерод карбоксильной группы обозначается первым номером), и систематического названия соответствующей карбоновой кислоты:



2-оксопропановая кислота

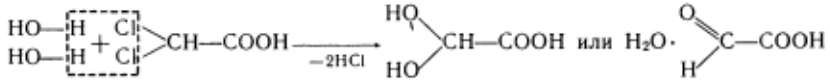


3-оксопропановая кислота

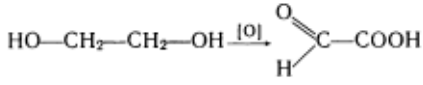


3-оксобутановая кислота

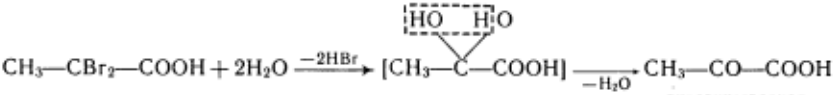
Получение. Оксокислоты можно получать из соединений, уже содержащих в молекуле одну из функциональных групп (оксо- или карбоксильную группу):



гидрат глиоксалевой кислоты



глиоксалевая кислота (2-оксоэтановая)

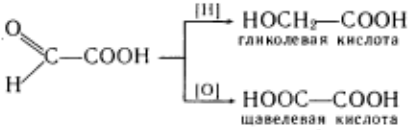


пировиноградная кислота (2-оксопропановая)

Физические свойства. Оксокислоты — жидкости, в основном сиропообразные, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства. Альдегидо- и кетокислоты обладают свойствами кислот, альдегидов и кетонов. Они образуют соли, сложные эфиры, амиды, оксимы, гидразоны, цианогидрины и т. д.

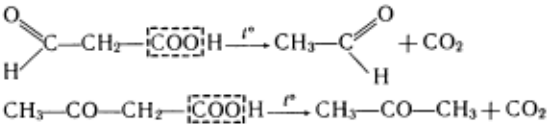
Альдегидокислоты при восстановлении переходят в гидроксикислоты, а при окислении — в двухосновные карбоновые кислоты:



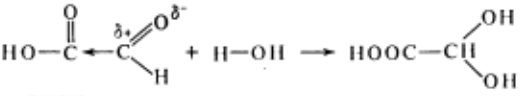
гликолевая кислота

щавелевая кислота

При нагревании все β-альдегидо- и β-кетокислоты распадаются с выделением диоксида углерода:

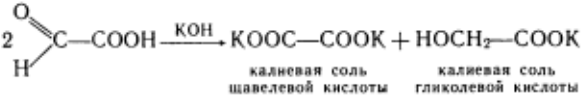


Отдельные представители. *Глиоксалевая (глиоксиловая) кислота* — простейшая альдегидокислота, существующая в виде сиропообразной жидкости с $t_{кип} = 98°C$. Известна только в виде гидрата, что связано с высокой поляризацией альдегидной группы (под влиянием соседней карбоксильной группы):



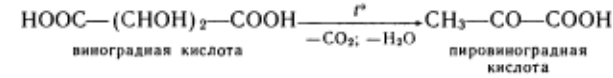
глиоксалевая кислота

Такое влияние карбоксильной группы на альдегидную позволяет глиоксалевой кислоте вступать в реакцию Канниццаро:

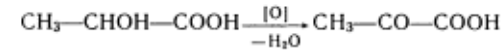


Глиоксалевая кислота содержится в незрелых фруктах. Ее можно применять для получения винной кислоты.

Пировиноградная кислота (2-*оксопропановая*) — первый представитель α-кетокислот. Это жидкость, хорошо растворимая в воде, $t_{кип}=165°C$, с запахом уксусной кислоты. Широко распространена в природе. Пировиноградная кислота играет важную роль в процессе обмена веществ (при распаде и биосинтезе аминокислот белка). Может быть получена пиролизом виноградной кислоты (отсюда ее название):



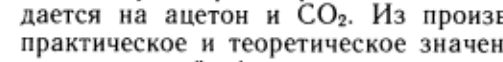
или окислением молочной кислоты:



Пировиноградная кислота значительно сильнее соответствующей ей пропионовой кислоты (pK_a этих кислот равны соответственно 0,25 и 4,87).

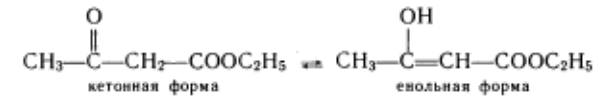
Ацетоуксусная кислота (3-*оксобутановая*) — простейший представитель β-кетокислот. Очень неустойчивая сиропообразная жидкость, хорошо растворимая в воде. При слабом нагревании распадается на ацетон и CO_2. Из производных этой кислоты большое практическое и теоретическое значение имеет ее этиловый эфир — ацетоуксусный эфир.

Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ — подвижная жидкость с приятным запахом, нерастворимая в воде, $t_{кип}=181°C$ (с частичным разложением). Является смесью двух изомерных форм, находящихся в подвижном равновесии. Ацетоуксусный эфир получают сложноэфирной конденсацией (Гейтер — Клайзен):



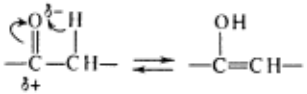
Применяется эфир в качестве исходного продукта для синтеза многих лекарственных препаратов (амидопирина, акрихина и др.), а также для получения некоторых красителей для цветной фотографии.

Кето-енольная таутомерия. Ацетоуксусный эфир существует в двух формах — *кетонной* и *енольной*:



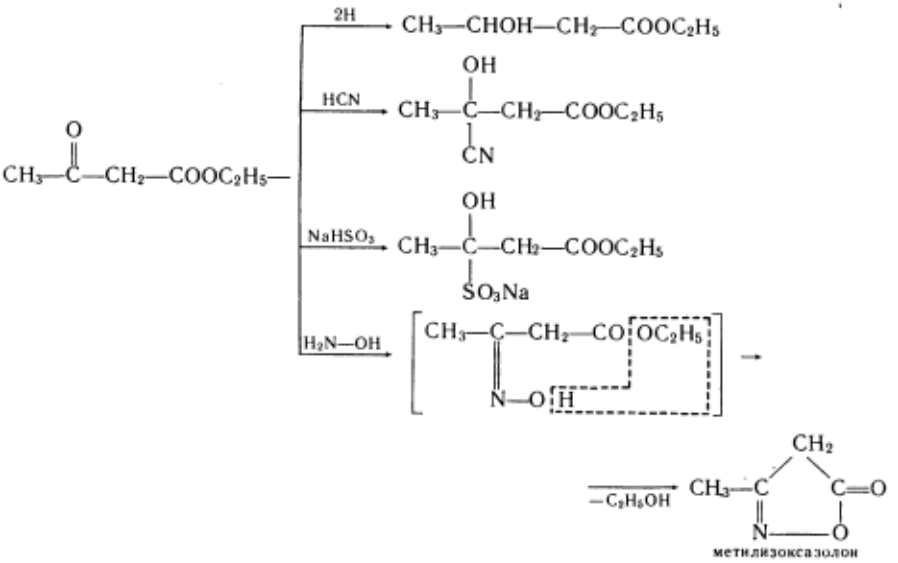
Такое сосуществование двух изомерных форм, находящихся в равновесии и способных самопроизвольно переходить друг в друга, называется равновеснодинамической изомерией или таутомерией (от греч. tauto — тот же самый и meros — часть). Переходящие при этом друг в друга формы называются *таутомерами*. Кето-енольная таутомерия относится к *прототропной таутомерии*, так как она сопровождается переносом протона.

За счет влияния двух карбонильных групп, между которыми находится метиленовая группа, водород этой группы становится подвижным ($pK_a = 10{,}68$):

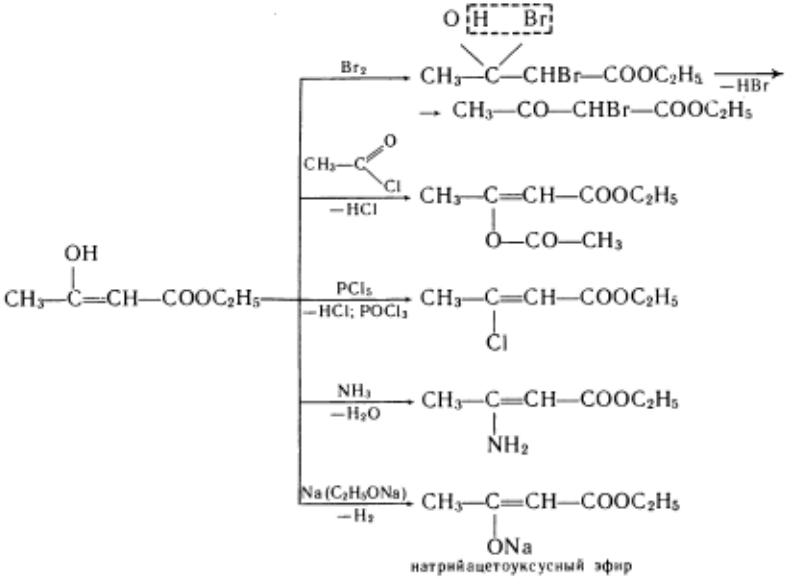


В обычных условиях, при комнатной температуре, ацетоуксусный эфир содержит 92,3% кетонной и 7,7% енольной форм (енольная группировка на 92,1 кДж/моль менее выгодна, чем кетонная). Поэтому обычный ацетоуксусный эфир дает реакции как кетонной, так и енольной форм, т. е. проявляет двойственную природу.

Реакции кетонной формы:

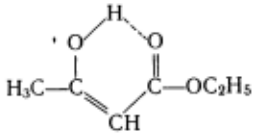


Реакции енольной формы:



натрийацетоуксусный эфир

Несмотря на малое содержание енольной формы в равновесном ацетоуксусном эфире, при проведении реакций, характерных для этой формы, постоянно будут образовываться все новые количества ее за счет перехода из кетонной формы. Стабилизация енольной формы облегчается при возникновении водородной связи между кислородом карбонильной группы и водородом гидроксила енольной группировки:



Енольная форма ацетоуксусного эфира дает качественную реакцию с $FeCl_3$. В этом случае происходит образование окрашенной в красный цвет комплексной соли.

Взаимный переход таутомерных форм ацетоуксусного эфира может ускоряться при действии на него кислот или щелочей. Подобрав соответствующие условия, можно выделить две таутомерные формы отдельно. Например, при охлаждении эфирного раствора ацетоуксусного эфира до —78°С выделяется твердая кетонная форма. Если же обработать натрийацетоуксусный эфир в диэтиловом эфире газообразным хлороводородом при —78°С, то можно получить масло, содержащее в основном енольную форму. При повышении температуры эти формы снова превращаются в равновесную смесь с обычным содержанием таутомеров.

Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе.

УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Углеводы относятся к органическим соединениям, содержащим в молекуле одновременно альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых групп. Другими словами, углеводы являются многоатомными *альдегидоспиртами* (полиоксиальдегидами) или многоатомными *кетоспиртами* (полиоксикетонами).

Химия углеводов — одна из наиболее интересных и важных областей органической химии. Углеводы — довольно обширная группа природных веществ, которые играют большую роль в жизни человека, животных и растений. Они широко распространены в природе, особенно в растительном мире, и составляют основную массу органического вещества нашей планеты.

Огромна роль углеводов в процессах, связанных с жизнедеятельностью живых организмов. Установлено, что они входят в состав нуклеотидов, из которых построены нуклеиновые кислоты, осуществляющие, как известно, биосинтез белка и передачу наследственных свойств.

Углеводы — один из основных продуктов питания. В то же время они имеют и большое промышленное значение. Такие отрасли промышленности, как химическая, целлюлозно-бумажная, деревообрабатывающая, текстильная, пищевая и многие другие, заняты переработкой углеводсодержащего сырья Углеводы нашли применение в промышленности строительных материалов. Деревянные дома и мебель — это та же целлюлоза. Отходы целлюлозно-бумажного производства (например, сульфитно-дрожжевая бражка), продукты химической переработки целлюлозы (простые и сложные эфиры целлюлозы и т. д.) используются в строительном деле.

Название «углеводы» объясняется тем, что в первых изученных соединениях этого класса соотношение числа атомов кислорода и водорода оказалось таким же, как и у воды, — 1 : 2. Поэтому первые исследователи углеводов рассматривали их как соединения углерода с водой. Однако это название сохранилось и широко употребляется.

§ 13. Классификация углеводов

Все углеводы можно разделить на две большие группы.

I. Простые углеводы (моносахариды, или монозы). Эти углеводы не подвергаются гидролизу с образованием более простых углеводов. В зависимости от числа углеродных атомов в молекуле моносахаридов различают *тетрозы* (C_4), *пентозы* (C_5), *гексозы* (C_6) и т. д. Если моносахариды содержат альдегидную группу, то они относятся к классу *альдоз* (альдегидоспиртов), если кетонную — к классу кетоз (кетоспиртов).

II. Сложные углеводы (полисахариды, или полиозы). Эти углеводы подвергаются гидролизу и образуют при этом простые углеводы.

Сложные углеводы в свою очередь делятся на:

1) *низкомолекулярные*, сахароподобные углеводы (олигосахариды), растворимые в воде и сладкие на вкус;

2) *высокомолекулярные*, несахароподобные углеводы (высшие полисахариды), не сладкие на вкус и нерастворимые в воде.

В зависимости от состава сложные углеводы (полисахариды) можно разделить на две группы:

а) *гомополисахариды*, состоящие из остатков одного и того же моносахарида;

б) *гетерополисахариды*, состоящие из остатков различных моносахаридов.

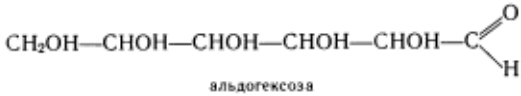
Сказанное можно представить в виде следующей схемы:



§ 14. Простые углеводы (моносахариды, или монозы). Строение

Общая формула моносахаридов $C_nH_{2n}O_n$.

В природе чаще встречаются *гексозы* $C_6H_{12}O_6$ и *пентозы* $C_5H_{10}O_5$. В зависимости от характера оксогруппы (альдегидная или кетонная), входящей в состав моносахаридов, последние делятся, как известно, на *альдозы* (полиоксиальдегиды) и *кетозы* (полиоксикетоны), например:



альдогексоза



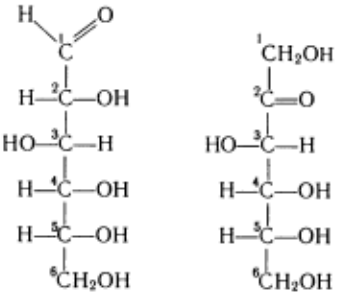
кетогексоза

Из гексоз наибольшее значение имеют *глюкоза* (виноградный сахар) и *фруктоза* (фруктовый сахар). Глюкоза — представитель альдоз, а фруктоза — кетоз.

Глюкоза и фруктоза — изомеры, имеющие одну и ту же молекулярную формулу, но различное строение. В состав глюкозы входит альдегидная группа, а фруктозы — кетонная.

Обычно для изображения изомеров моноз используют проекционные формулы Э. Фишера. Этот метод позволяет представить раз-

личное положение атомов водорода и гидроксильных групп в пространстве относительно углеродной цепи. Молекулы глюкозы и фруктозы при таком изображении будут иметь вид

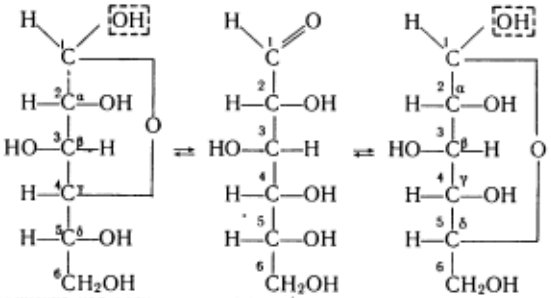


D(+)-глюкоза (природная)

D(−)-фруктоза (природная)

В этих формулах углеродные атомы обычно нумеруют с того конца цепи, к которому ближе расположена карбонильная группа (в альдозах, например, нумерация начинается с углерода альдегидной группы).

Однако моносахариды существуют не только в виде открытых цепных форм, но и в виде циклов. Эти две формы (цепная и циклическая) являются таутомерными и способны самопроизвольно переходить одна в другую в водных растворах. Первая форма — *открытая,* или *цепная,* содержит свободную альдегидную или кетонную группу. Вторая — *циклическая,* или *полуацетальная**, таких групп не содержит. Например, глюкоза в водном растворе существует в трех формах, способных переходить одна в другую: открытой (альдегидной) и двух циклических — пятичленной и шестичленной:



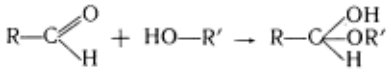
циклическая полуацетальная форма (пятичленное, или γ-оксидное, кольцо)

открытая (ациклическая), или цепная, форма (альдегидная форма)

циклическая полуацетальная форма (шестичленное, или δ-оксидное, кольцо)

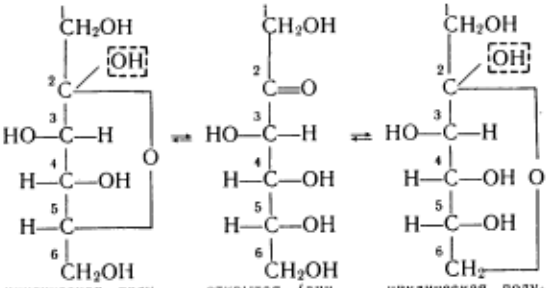
---

* «Полуацетальную» форму легко представить, если вспомнить реакцию образования полуацеталей при взаимодействии альдегидов со спиртами:



полуацеталь

Фруктоза также существует в виде открытой кетонной и двух циклических (γ- и δ-) форм:



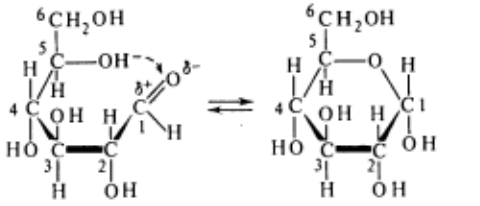
циклическая полуацетальная форма (пятичленное, или γ-оксидное, кольцо)

открытая (ациклическая), или цепная, форма (кетонная форма)

циклическая полуацетальная форма (шестичленное, или δ-оксидное, кольцо)

Равновесие таких форм может наблюдаться только в водном растворе (однако, например, в водном растворе D-глюкозы содержится лишь 0,024% альдегидной формы). Если равновесие нарушается, то одна форма может переходить в другую. В кристаллическом состоянии моносахариды имеют строение внутренних циклических полуацеталей (преимущественно шестичленных, или δ-оксидных, форм).

Циклическая полуацетальная форма образуется при переходе атома водорода гидроксильной группы, принадлежащей пятому (C_5) или четвертому (C_4) углеродному атому в глюкозе или шестому (C_6) или пятому (C_5) атому углерода в фруктозе, к кислороду карбонильной группы. Такой переход облегчается тем, что, во-первых, карбонильная группа поляризована, а, во-вторых, цепная молекула монозы в пространстве изогнута таким образом, что один из перечисленных гидроксилов находится рядом с кислородом карбонильной группы. Например, для глюкозы



альдегидная форма

циклическая (полуацетальная) форма

При таком переходе возникает кислородный мостик и образуется новый гидроксил — *полуацетальный*, или *гликозидный**. Он отли-

* *Гликозидный* — общее название полуацетального гидроксила для всех альдоз и кетоз. В случае глюкозы этот гидроксил называется *глюкозидным*, фруктозы — *фруктозидным*.

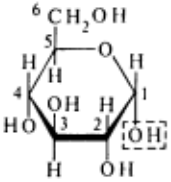
чается от других гидроксильных групп повышенной реакционной способностью. В глюкозе глюкозидный гидроксил находится при первом (C_1) углеродном атоме, а в фруктозе — при втором (C_2).

Предположение о циклическом строении моносахаридов принадлежит русскому ученому А. А. Колли, который также установил и пятиатомность глюкозы.

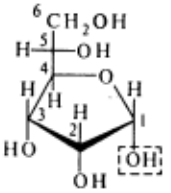
Пятичленные циклические (γ-оксидные) формы монозы по номенклатуре Хеуорзса называются *фуранозами* (от названия пятичленного гетероцикла фурана, а шестичленные циклические (δ-оксидные) формы монозы — *пиранозами* (от названия шестичленного гетероцикла — пирана).

От формы, в которой находится моноза, зависят многие ее химические превращения. Так, глюкоза в открытой (цепной) форме вступает во все реакции, характерные для альдегидов. В циклической (полуацетальной) форме, т. е. когда свободная альдегидная группа отсутствует, для глюкозы характерны только реакции спиртов. При этом гликозидный гидроксил, как самый активный, реагирует в первую очередь.

Строение моносахаридов, имеющих циклическую форму (пиранозы и фуранозы), очень удобно изображать в виде «перспективных» формул Хеуорзса. Такое изображение позволяет видеть взаимное расположение атомов водорода и гидроксильных групп относительно плоскости кольца:



пиранозная форма α-глюкозы



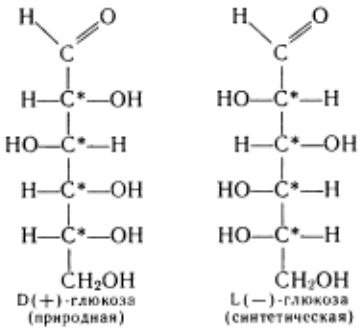
фуранозная форма α-глюкозы

При этом написании символы углеродных атомов обычно опускают. Для большей наглядности изображения часть плоскости кольца, обращенная к читателю, выделяется более жирными линиями.

§ 15. Стереоизомерия моносахаридов

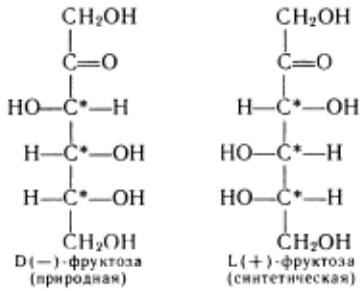
Для моносахаридов характерно большое число стереоизомеров. Это объясняется тем, что в состав их молекул входит несколько асимметрических атомов углерода. Например, альдогексоза в открытой альдегидной форме имеет четыре асимметрических атома углерода. Исходя из правила $N=2^n$, число возможных оптических изомеров для нее равно 16 ($2^4=16$). Эти 16 стереоизомеров образуют 8 пар антиподов: 8 стереоизомеров D-ряда и 8 L-ряда. Например, природной D-глюкозе соответствует синтетически полученный

антипод — L-глюкоза, отличающийся только взаимным расположением атомов водорода и гидроксильных групп:



Кроме глюкозы имеется еще семь альдогексоз: *галактоза, манноза, аллоза, альтроза, гулоза, идоза* и *талоза*. Все 16 изомеров в настоящее время известны и получены либо синтетическим путем, либо выделены из природных источников.

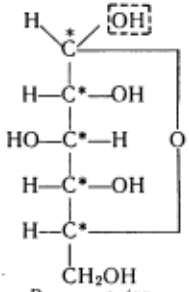
В открытой форме молекулы кетогексозы содержится 3 асимметрических атома углерода, поэтому для нее возможно 8 стереоизомеров ($2^3=8$). Эти 8 стереоизомеров образуют 4 пары антиподов: 4 стереоизомера D-ряда и 4 L-ряда. Например, природная фруктоза и ее оптический изомер L-фруктоза имеют следующий вид:

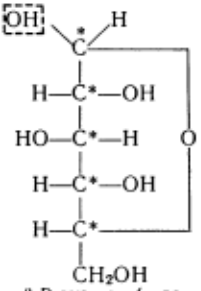


Кроме фруктозы существуют еще три кетогексозы: *сорбоза, тагатоза* и *псикоза*, которые отличаются от фруктозы различным расположением атомов водорода и гидроксильных групп.

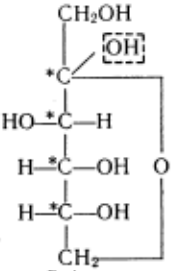
У циклических (полуацетальных) форм гексоз число стереоизомеров возрастет в два раза. Дело в том, что образование гликозидного (полуацетального) гидроксила связано с появлением нового асимметрического углеродного атома. Так, в молекуле глюкозы уже не четыре, а пять асимметрических углеродных атомов, что приводит к появлению 32 стереоизомеров ($2^5=32$). Половина этих стереоизомеров отличается от остальных различным расположением водорода и полуацетального гидроксила у первого углеродного атома (в верхнем тетраэдре) относительно плоско-

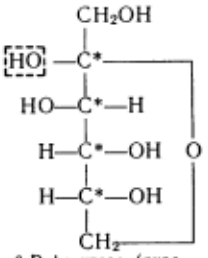
сти кольца. Таким образом, каждый из восьми изомеров D-ряда и восьми изомеров L-ряда будет иметь по две дополнительные стереоформы, которые называются α- и β-*формами* или *аномерами*: (от греч. апо — верх, кверху от ...). α- и β-Формы не являются оптическими антиподами, а представляют собой *диастереомеры*, которые отличаются только конфигурацией у первого углеродного атома:


α-D-глюкоза (пиранозная, или δ-форма)

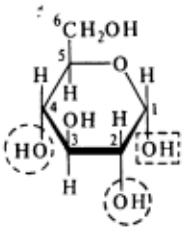

β-D-глюкоза (пиранозная, или δ-форма)

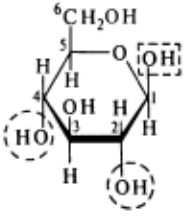
Аналогичные формы характерны и для фруктозы, у которой появляется 16 стереоизомеров. Необходимо помнить, что гликозидный гидроксил у фруктозы возник во втором тетраэдре:

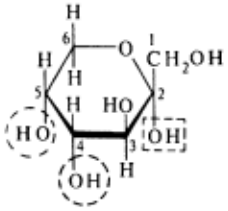

α-D-фруктоза (пиранозная, или δ-форма)


β-D-фруктоза (пиранозная, или δ-форма)

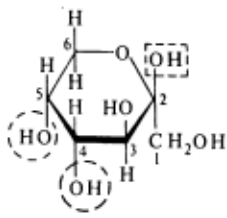
Перспективные формулы α- и β-форм глюкозы и фруктозы имеют вид


α-D-глюкоза


β-D-глюкоза



α-D-фруктоза



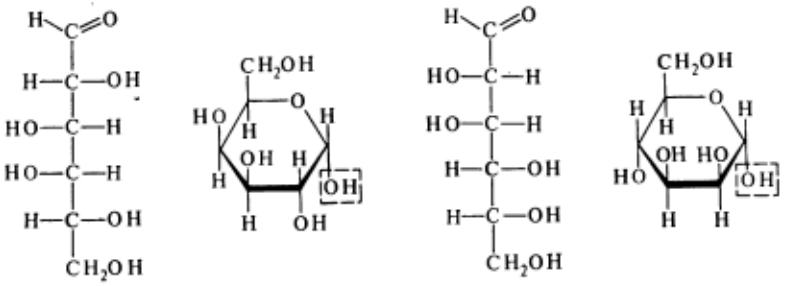
β-D-фруктоза

Циклическая форма, у которой полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону (относительно плоскости кольца) с гидроксильными группами у атомов углерода C_2 и C_4 (у глюкозы) или C_4 и C_5 (у фруктозы), называется α-формой. Если же эти гидроксильные группы расположены по разные стороны, то такая циклическая форма называется β-формой.

Принадлежность любой монозы к D- или L-ряду определяется по конфигурации ее последнего (считая от альдегидной группы в альдозах, а в кетозах — от того конца, к которому ближе кетонная группа) асимметрического атома углерода. Если гидроксил этого атома расположен справа (как у D-глицеринового альдегида), то моноза относится к D-ряду. В случае расположения гидроксила слева ее относят к L-ряду. При этом гидроксил, определяющий конфигурацию, может быть свободным (цепная форма) или участвовать в образовании кислородного мостика (циклическая форма).

Циклические α- и β-формы моноз имеют различные углы вращения. Так, водный раствор α-D(+)-глюкозы вращает вправо на 112°, а β-D(+)-глюкоза вращает в ту же сторону, но на 19°. Равновесная же концентрация этих аномеров имеет удельное вращение, равное +52,7°. Это значит, что в растворе происходит одновременное уменьшение величины вращения α-D(+)-глюкозы и увеличение величины вращения β-D(+)-глюкозы (до +52,7°). Такое изменение оптической активности раствора моносахаридов во времени называется *мутаротацией* (от лат. mutare — изменять, rotatio — вращение). Таким образом, в растворе аномеры (α- и β-формы) переходят друг в друга с установлением подвижного равновесия. После установления такого равновесия в растворах D-глюкозы содержится около 36% α-D(+)-глюкозы и около 64% β-D(+)-глюкозы (в основном глюкопиранозы).

Приведем строение молекул наиболее распространенных изомеров альдогексоз — *галактозы* и *маннозы:*



Манноза отличается от глюкозы конфигурацией только второго тетраэдра. Такие углеводы, отличающиеся строением только одного (обычно второго) тетраэдра, называются *эпимерами*.

§ 16. Получение моносахаридов

В растениях углеводы образуются из диоксида углерода и воды в процессе фотосинтеза:

$$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{h\nu} C_nH_{2n}O_n + nO_2$$

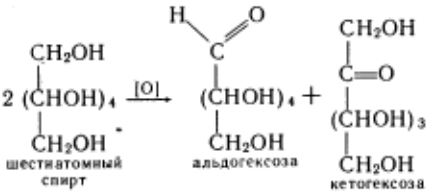
Моносахариды получают и синтетическим путем.

1. Гидролиз ди- и полисахаридов. Это один из основных методов получения моносахаридов:

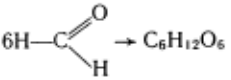
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6 \qquad (C_6H_{10}O_5)_n + mH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

дисахарид — моносахарид; полисахарид — моносахарид

2. Неполное окисление шестиатомных спиртов:



3. Альдольная конденсация. Из формальдегида можно получить сиропообразное сахаристое вещество (А. М. Бутлеров, 1861):

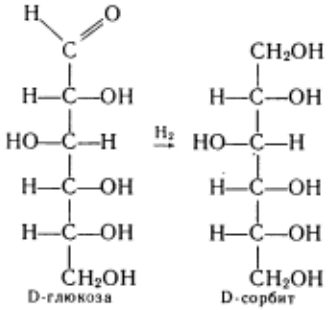


§ 17. Химические свойства моносахаридов

Химические свойства моносахаридов определяются присутствием в их молекулах оксогруппы и спиртовых гидроксилов.

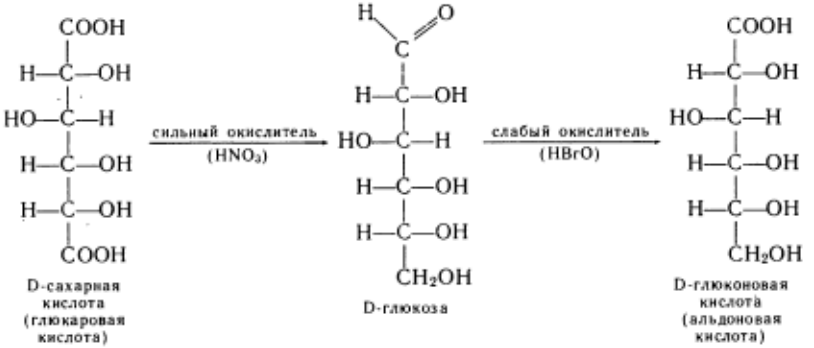
Рассмотрим на примере глюкозы некоторые реакции моносахаридов.

1. Восстановление. Все моносахариды, подобно альдегидам и кетонам, при восстановлении образуют спирты. При восстановлении гексоз образуются шестиатомные спирты — *гекситы*. Так, D-глюкоза при этом переходит в шестиатомный спирт — D-сорбит:



D-глюкоза D-сорбит

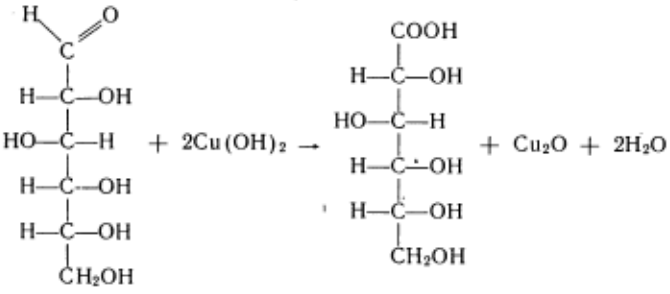
2. Окисление. В зависимости от характера окислителя могут образовываться одноосновные (альдоновые) или двухосновные кислоты. Так, при окислении глюкозы образуются



D-сахарная кислота (глюкаровая кислота) D-глюкоза D-глюконовая кислота (альдоновая кислота)

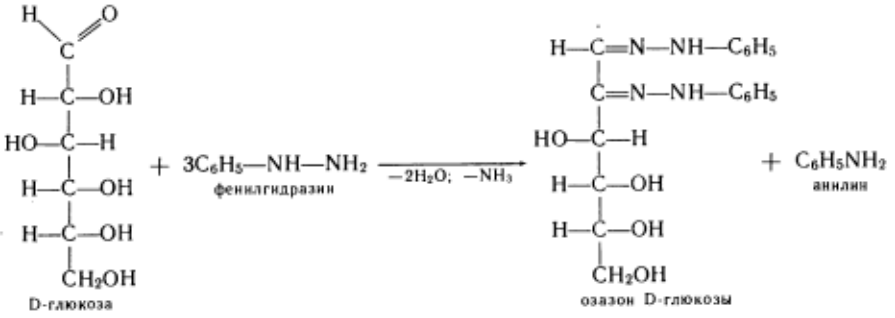
Альдоновые кислоты вступают в типичные реакции алифатических гидроксикислот.

Все моносахариды — *восстанавливающие* сахара. Для них характерны реакция «серебряного зеркала» и взаимодействие с фелинговой жидкостью. Например, реакцию глюкозы с фелинговой жидкостью можно изобразить в виде схемы



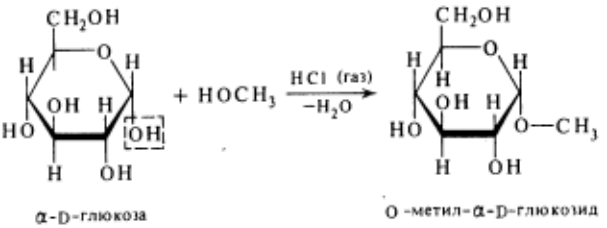
Эти реакции являются качественными. Они характерны и для альдоз и, в противоположность кетонам, для кетоз (однако фруктоза, например, обладает значительно меньшими восстановительными свойствами).

3. Образование озазонов. При нагревании глюкозы с избытком фенилгидразина образуется озазон глюкозы:

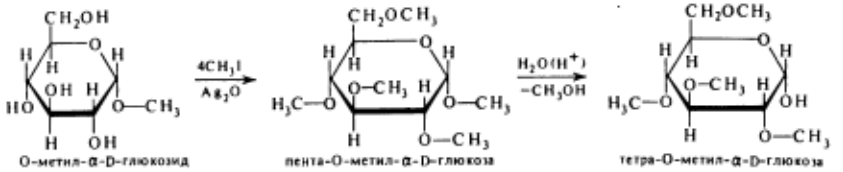


Манноза, глюкоза и фруктоза дают один и тот же озазон.

4. Реакции алкилирования. Действие алкилирующих агентов на моносахариды, например глюкозу, приводит к образованию неполных и полных простых эфиров. При этом наиболее активно взаимодействует полуацетальный гидроксил. В результате образуются простые эфиры — *гликозиды* (в случае глюкозы — глюкозиды):

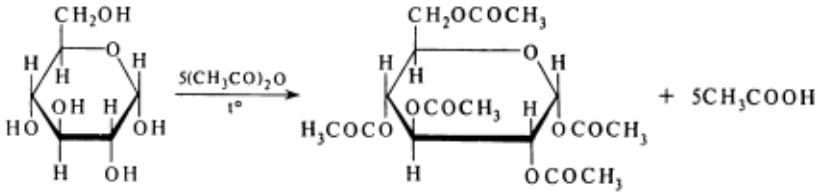


Эта реакция идёт в присутствии кислого катализатора (газообразный HCl). Если образовавшийся глюкозид ввести в реакцию с CH_3I и Ag_2O, то можно получить *пентаметилглюкозу,* частичный гидролиз которой приводит к *тетраметилглюкозе.* При этом в первую очередь отщепляется метильная группа, связанная с кислородом глюкозидного гидроксила:



Глюкозиды часто встречаются в растительном мире.

5. Реакции ацилирования. В результате таких реакций образуются сложные эфиры. Например, при нагревании уксусного ангидрида с глюкозой образуется пента-О-ацетилглюкоза:



пента-О-ацетил-α-D-глюкоза

6. Спиртовое брожение. Спиртовое брожение протекает под влиянием различных микроорганизмов. В результате спиртового брожения гексоз (для пентоз эта реакция не характерна) образуется этиловый спирт:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Известны и другие виды брожения — молочнокислое, масляно-кислое и лимоннокислое.

§ 18. Отдельные представители моносахаридов

Гексозы ($C_6H_{12}O_6$). D-*Глюкоза (виноградный сахар)* — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, $t_{пл}$ безводной глюкозы равна 146°С. Примерно в два раза уступает по сладости сахарозе. Содержится в растениях как в свободном виде, так и в составе ди- и полисахаридов. В промышленности глюкозу получают из крахмала кипячением с разбавленной серной кислотой.

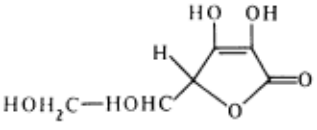
D-*Фруктоза (фруктовый сахар)* — кристаллическое вещество, $t_{пл} = 102$—104°С. Хорошо растворима в воде. Встречается в свободном виде во многих фруктах и плодах. Входит в состав ди- и полисахаридов. Например, из полисахарида инулина фруктозу получают при нагревании с разбавленной серной кислотой. Фруктоза — ценный питательный продукт. Она слаще сахарозы в два раза и в три раза слаще глюкозы.

D-*Манноза* — кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде, $t_{пл} = 132$°С. Встречается в природе в виде полисахаридов — *маннонов,* из которых может быть получена гидролизом.

D-*Галактоза* — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 165$°С, сладкое на вкус. Сравнительно хорошо растворима в воде. Встречается в свободном состоянии или входит в состав ди- и полисахаридов. Получают гидролизом лактозы.

L-*Аскорбиновая кислота (витамин* С) — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 192$°С; $pK_a = 4{,}20$. Хорошо растворима в воде.

Получают из D-глюкозы. Широко распространена в природе (содержится в свежих фруктах, ягодах и овощах). Недостаток витамина С в пище вызывает заболевание цингой.



L-аскорбиновая кислота

Пентозы ($C_5H_{10}O_5$). Пентозы в виде природных сложных пентозанов $(C_5H_8O_4)_n$ входят в состав древесины, соломы и многих других отходов сельскохозяйственного сырья. При кислотном гидролизе пентозаны переходят в пентозы. Наиболее распространены альдопентозы — D-*арабиноза*, D-*ксилоза*, D-*рибоза* и D-*дезоксирибоза*.

§ 19. Олигосахариды. Дисахариды (биозы)

Строение. В зависимости от числа молекул моносахаридов, образующихся при гидролизе низкомолекулярных полисахаридов (олигосахаридов), последние подразделяются на дисахариды, трисахариды и т. д. Особенно хорошо известны *дисахариды (биозы)*, которые являются природными веществами. Они обычно выделяются при частичном гидролизе высокомолекулярных полисахаридов. В свою очередь при гидролизе (при кипячении с разбавленными кислотами или под действием ферментов) молекула дисахарида образует две одинаковые или различные молекулы моносахаридов:

$$\underset{\text{дисахарид}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow 2\underset{\text{моносахарид}}{C_6H_{12}O_6}$$

В состав дисахаридов, как и полисахаридов, входят моносахариды, находящиеся в циклических формах.

Для установления строения и характеристики свойств дисахаридов очень важно знать следующее.

1. Какие моносахариды входят в состав дисахаридов?
2. В какой форме (фуранозной или пиранозной) находится моносахарид в дисахариде?
3. В α- или β-форме моносахарид входит в состав дисахарида?
4. Какие гидроксильные группы моносахаридов принимают участие в образовании связи между остатками моносахаридов (кислородного мостика)?

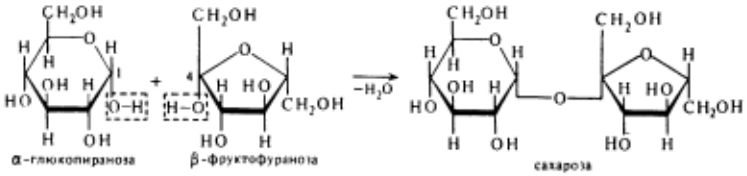
Связь между двумя молекулами моносахаридов устанавливается с помощью двух гидроксильных групп — по одной от каждой молекулы монозы. Однако характер этих гидроксилов может быть различным. Если одна из молекул моносахарида всегда предоставляет для образования такой связи свой полуацетальный (гликозидный) гидроксил, то вторая молекула участвует в этом или полуацетальным гидроксилом (в этом случае образуется гли-

козид-гликозидная связь), или любым другим спиртовым гидроксилом (образуется гликозид-гликозная связь). Если для связи используется только один полуацетальный гидроксил, то в возникшем полисахариде вторая полуацетальная группа будет сохранена. При химических превращениях эта группа может переходить в альдегидную форму и тогда дисахарид, пребывая в двух таутомерных формах, вступает в реакции, характерные для альдегидов. Такой дисахарид обладает восстанавливающими свойствами и называется *восстанавливающим*. Но молекула дисахарида может образоваться при участии сразу двух полуацетальных гидроксилов (по одной от каждого моносахарида). В этом случае гидроксил, способный переходить в альдегидную группу, отсутствует и молекула дисахарида не будет проявлять восстанавливающих свойств. Такие дисахариды называются *невосстанавливающими*. Они не имеют таутомерных форм, а альдегидная группа у них образуется только при гидролизе молекулы.

Отдельные представители. К дисахаридам относятся *сахароза* (свекловичный или тростниковый сахар), *лактоза* (молочный сахар), *мальтоза* (солодовый сахар) и *целлобиоза*. Эти дисахариды имеют одну общую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Сахароза — широко распространенный в природе дисахарид. Получают из сахарной свеклы или сахарного тростника. Синтетическим путем получить не удалось.

Молекула сахарозы состоит из остатков двух различных моносахаридов — α-D-глюкозы (в пиранозной, или δ-оксидной, форме) и β-D-фруктозы (в фуранозной, или γ-оксидной, форме), которые связаны между собой α-(1,4′)-гликозид-гликозидной связью:



В молекуле сахарозы нет ни одного полуацетального гидроксила (ни глюкозидного, ни фруктозидного), поэтому она не имеет таутомерных форм и не обладает восстанавливающими свойствами.

При гидролизе (кислотном или ферментативном) сахароза расщепляется на две молекулы: глюкозу и фруктозу:

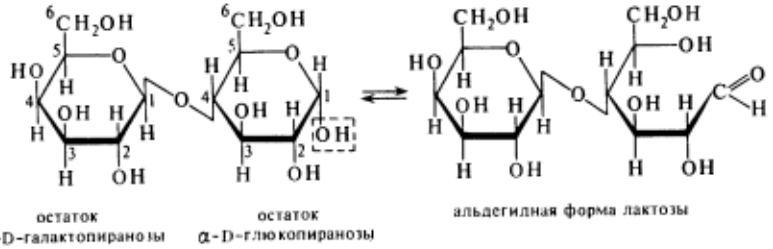
$$\underset{\substack{D(+)\text{-сахароза}\\(+66{,}5°)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \overbrace{\underset{\substack{D(+)\text{-глюкоза}\\(+52{,}5°)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{D(-)\text{-}\\\text{фруктоза}\\(-92°)}}{C_6H_{12}O_6}}^{\substack{\text{инвертный сахар } (-39{,}5°)}}$$

Образующаяся смесь глюкозы и фруктозы имеет левое вращение (−39,5°), в то время как сама сахароза имеет правое вращение (+66,5°). Такое изменение знака связано с тем, что при гидролизе образуется фруктоза, имеющая угол вращения −92°, и глюкоза, вращающая вправо на 52,5°. Разница между этими величинами и равна углу вращения смеси глюкозы и фруктозы. Изменение угла вращения под влиянием гидролиза называется *инверсией* (от лат. inversia — перевертывание), а смесь глюкозы и фруктозы, полученная при этом, называется *инвертным сахаром* или *искусственным медом*.

Сахароза играет огромную роль, являясь важным продуктом питания. Некоторые производные сахарозы, например ее простые и сложные эфиры, нашли

промышленное применение. Так, октаацетат сахарозы применяется в качестве прослойки при изготовлении стекла «триплекс», а ее бензоат используется для уменьшения вязкости различных полимерных материалов при изготовлении лаков, клеев и т. д. Сложные эфиры сахарозы и высших жирных кислот, обладая высокой моющей способностью, могут использоваться в качестве детергентов. Некоторые простые эфиры сахарозы, например октаметилсахароза, применяются в качестве пластификаторов в производстве пластмасс.

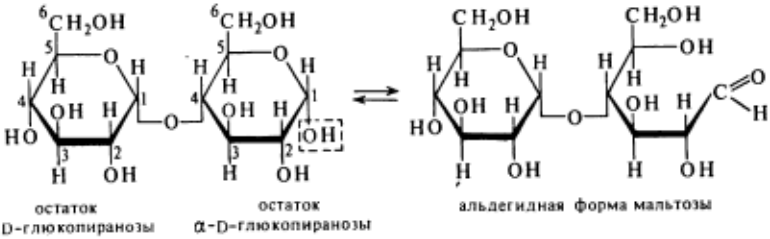
Лактоза (от лат. lactum — молоко) — важнейшее питательное вещество, содержащееся в молоке. При гидролизе лактоза распадается на α-D-глюкозу и β-D-галактозу. В молекуле лактозы присутствует полуацетальный гидроксил (в остатке глюкозы), поэтому лактоза существует в двух таутомерных формах, одна из которых — альдегидная:



остаток β-D-галактопиранозы | остаток α-D-глюкопиранозы | альдегидная форма лактозы

Таким образом, лактоза — восстанавливающий сахар. Связь между остатками моносахаридов в лактозе β-(1,4′)-гликозид-гликозного типа. Лактоза менее сладка, чем сахароза.

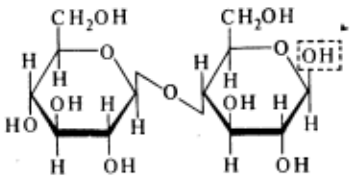
Мальтоза (от лат. maltum — солод) — продукт неполного гидролиза крахмала, происходящего под влиянием ферментов, содержащихся в солоде (проросших зернах ячменя). При гидролизе мальтоза распадается на две молекулы α-D-глюкозы. Этот дисахарид существует в двух таутомерных формах, так как при его образовании один из полуацетальных гидроксилов сохранился. Поэтому мальтоза — восстанавливающий дисахарид. Остатки двух циклических форм α-D-глюкозы связаны между собой α-(1,4′)-гликозид-гликозной связью:



остаток α-D-глюкопиранозы | остаток α-D-глюкопиранозы | альдегидная форма мальтозы

Мальтоза также уступает по сладости сахарозе.

Целлобиоза — промежуточный продукт гидролиза целлюлозы. Относится к восстанавливающим дисахаридам, так как может существовать в двух таутомерных формах. Основное отличие от мальтозы — наличие β-(1,4′)-гликозид-гликозной связи между остатками глюкозы:



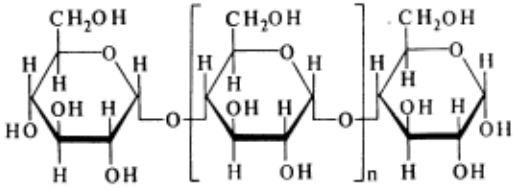
§ 20. Несахароподобные полисахариды (высокомолекулярные углеводы)

Несахароподобные полисахариды — природные высокомолекулярные вещества, представляющие собой продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов. Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Несахароподобные полисахариды построены подобно дисахаридам. Входящие в их состав циклические формы остатков моносахаридов соединены друг с другом кислородными мостиками, в образовании которых принимают участие полуацетальный гидроксил одной молекулы моносахарида и четвертый спиртовой гидроксил второй молекулы.

Основными представителями несахароподобных полисахаридов являются *крахмал* и *целлюлоза (клетчатка)*.

Крахмал — самый распространенный в природе полисахарид, играющий роль резервного вещества многих растений. В технике крахмал получают в основном из картофеля. В состав крахмала входят два полисахарида — *амилоза* (20—30%) и *амилопектин* (70—80%). Эти полисахариды построены из остатков α-D-глюкозы, связанных между собой α-(1,4′)-гликозид-гликозидными связями:



крахмал

Имея одинаковый химический состав, амилоза и амилопектин различаются пространственным строением. Молекулы амилозы построены линейно (нитеобразно), а молекулы амилопектина имеют боковые ответвления (рис. 23).

Различаются эти полисахариды и по молекулярным массам (молекулярная масса амилозы достигает 500 000, а амилопектина — свыше 1 000 000). Амилопектин в отличие от амилозы при набухании образует клейстер.



а б

Рис. 23. Схематическое изображение строения составных частей крахмала: амилозы (а) и амилопектина (б)

При гидролизе крахмала (при нагревании в присутствии минеральных кислот или при действии ферментов — *амилаз*) образуются различные промежуточные продукты:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \text{растворимый крахмал}^* \rightarrow \underset{\text{декстрины}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \rightarrow \underset{\text{мальтоза}}{\frac{n}{2}C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Крахмал является невосстанавливающим сахаром. Качественная реакция на крахмал — появление синего окрашивания при добавлении к нему раствора иода.

Декстрины — менее сложные, чем крахмал, полисахариды. Они являются продуктами неполного гидролиза амилопектина. В отличие от крахмала декстрины — восстанавливающие сахара. Промышленный способ получения декстринов — нагревание крахмала до 180—200°С. Например, процесс хлебопечения как раз и состоит в превращении нерастворимого крахмала в растворимые и гораздо легче усваиваемые организмом декстрины. Блестящая поверхность накрахмаленного белья после глажения также объясняется образованием декстринов.

Крахмал — ценный пищевой продукт. Применяется он и в химической промышленности. Например, кислотный гидролиз крахмала (при кипячении) служит промышленным методом получения глюкозы. Крахмал является сырьем для производства этилового и *н*-бутилового спиртов, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина и других продуктов. Он используется для проклеивания бумаги и картона, производства декстринов и клеев. Ацилированный крахмал применяют для приготовления покрытий и загустителей. Алкильные производные крахмала используют в качестве пластификаторов и клеев.

Целлюлоза, или **клетчатка** (от лат. cellula — клетка), — главная составная часть оболочек растительных клеток, выполняющая функции конструкционного материала. Целлюлоза в чистом виде обычно в природе не встречается. Но волокна хлопчатника (очищенная вата) и фильтровальная бумага могут служить образцом почти чистой целлюлозы.

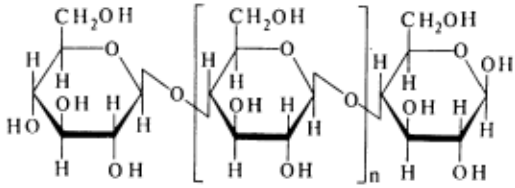
Целлюлоза представляет собой полисахарид, который состоит из остатков β-D-глюкозы. В отличие от крахмала эти остатки связаны между собой не α-(1,4′)-, а β-(1,4′)-гликозид-гликозидными связями. Такое отличие в строении молекул целлюлозы и крахмала (неодинаковая ориентация кислородных мостиков) очень сильно сказывается на их физических и химических свойствах.

Молекулярная масса целлюлозы превышает 1 000 000 (у очищенной целлюлозы — от 50 000 до 150 000).

---

* Частично гидролизованный крахмал.

Макромолекулярные цепи целлюлозы имеют линейное строение:



целлюлоза

Эти цепи вытянуты и уложены пучками, в которых они удерживаются друг около друга за счет множественных межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами. Пучки, сплетаясь, образуют структуры, которые группируются в микроволокна, видимые глазом. В древесине такие структуры окружены *лигнином**, что придает им дополнительную прочность. Линейная структура целлюлозы приводит к образованию таких волокнистых материалов, как хлопок, лен, пенька.

Целлюлоза — химически инертное вещество. Она нерастворима в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Хорошо растворяется в концентрированном растворе хлорида цинка и в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в концентрированном растворе аммиака). Целлюлоза не обладает восстанавливающими свойствами и труднее, чем крахмал, подвергается гидролизу. Однако при длительном нагревании целлюлозы с минеральными кислотами, например серной, можно получить промежуточные продукты, вплоть до D-глюкозы:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \underset{\text{амилоид}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \rightarrow \frac{n}{2}\underset{\text{целлобиоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow n\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Выделять целлюлозу в чистом виде можно различными методами. Один из них — *сульфитный*. Этот способ заключается в предварительном измельчении и последующей «варке» древесины под давлением с гидросульфитом кальция $Ca(HSO_3)_2$. Все вещества, сопутствующие целлюлозе, при этом переходят в раствор, а чистую целлюлозу отфильтровывают. Образовавшийся раствор, содержащий значительные количества сахаристых веществ, спирт, лигносульфонаты кальция, называется *сульфитным щелоком*. Он используется в качестве сырья для получения этилового спирта, органических кислот, многоатомных спиртов, антибиотиков, концентрата сульфитно-дрожжевой бражки и др.

Химические свойства целлюлозы определяются в основном присутствием в ней большого количества гидроксильных групп. В каждом элементарном звене (остатке D-глюкозы) имеется три таких

---

* Лигнин (от лат. lignum — дерево) — инкрустирующее вещество целлюлозы, придающее ей твердость.

группы. Для удобства формулу целлюлозы можно написать следующим образом: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Обработка целлюлозы концентрированным раствором щелочи (мерсеризация целлюлозы) дает *щелочную целлюлозу* (алкалицеллюлозу):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow[-nH_2O]{nNaOH} [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$$

Она используется в качестве промежуточного продукта при получении эфиров целлюлозы и для производства *ксантогената целлюлозы,* который является промышленным продуктом при получении *вискозного волокна:*

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{nCS_2} [C_6H_7O_2(OH)_2{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}SNa]_n$$

ксантогенат целлюлозы

Вискозное (от лат. viscosus — вязкий, клейкий) волокно получают продавливанием через фильеру* щелочного раствора ксантогената в водный раствор серной кислоты или ее солей. При этом целлюлоза регенерируется и одновременно образуются тонкие нити:

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_2{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}SNa\right]_n \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OH)_3]_n + Na_2SO_4 + nCS_2$$

Если вискозу, пластифицированную глицерином, продавливать в осадительный раствор через узкие прорези, то получается тонкий прозрачный лист — *целлофан.* Кроме обычного назначения его можно применять при производстве железобетонных изделий в качестве разделительного слоя для устранения прилипания твердеющего бетона к поверхности металлических форм.

С металлическим натрием целлюлоза образует *триалкоголят целлюлозы:*

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nNa \rightarrow [C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + 3nH$$

При действии на целлюлозу акрилонитрила в присутствии щелочи образуются цианэтиловые эфиры, обладающие высокой устойчивостью к влаге и гнилостным бактериям:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nCH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{NaOH} [C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2CH_2CN]_n$$

§ 21. Простые и сложные эфиры целлюлозы

Целлюлоза лишена природной пластичности и не может применяться в качестве связующего. Однако этим свойством обладают ее простые и сложные эфиры, которые широко используются в промышленности.

---

* Фильера — насадка с мелкими (диаметр меньше 0,1 мм) отверстиями.

Из простых эфиров целлюлозы наибольшее применение получили *метил-, этил-* и *бутилцеллюлоза.* Они получаются при действии алкилсульфатов или галогеналкилов на щелочную целлюлозу:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{n(CH_3)_2SO_4} (C_6H_7O_2(OH)_2OCH_3)_n + nCH_3SO_3ONa$$
$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{nC_2H_5Cl} [C_6H_7O_2(OH)_2OC_2H_5]_n + nNaCl$$

Следует отметить, что при алкировании целлюлоза приобретает некоторую растворимость в воде.

Простые эфиры целлюлозы используются для производства лаков и эмалей, которые обладают большей механической и химической стойкостью, чем нитроцеллюлозные лаки. Метилцеллюлоза применяется в строительстве в качестве клея для малярных работ, шпаклевки стен и клейстера для наклейки обоев. Жидкий метилцеллюлозный клей — более стойкий связующий материал по сравнению с известью и цементом для неярких красок, используемых при покраске стен. Добавляя в этот клей жидкую бумажную макулатуру, можно получать покрытия с шероховатой поверхностью, обладающие высокой прочностью к ударам и истиранию. Смесь густого метилцеллюлозного клея с мелкорастертым мелом применяется для пластических покрытий стен. Иногда к ней примешивают белый цемент, который играет роль дополнительного связующего материала. Полученный продукт служит для прочной рельефной отделки стен и потолков. Метиловые эфиры целлюлозы используются и в керамическом производстве в качестве связующих и пластифицирующих веществ для повышения устойчивости сырьевой массы к усадке. Бутилцеллюлозу употребляют в производстве электроизоляционных лаков, обоев, для пропитки тканей, водо- и жиронепроницаемой бумаги. Обладая хорошими поверхностно-активными свойствами, эти эфиры применяются в качестве добавок в строительные растворы и бетоны, а также как загустители, повышающие вязкость эмульсий и эмульсионных красок.

При действии на целлюлозу минеральных или органических кислот образуются сложные эфиры целлюлозы. Так, при взаимодействии целлюлозы со смесью азотной и серной кислот можно получить *нитраты целлюлозы,* например:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow[-3nH_2O]{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

В зависимости от числа гидроксильных групп глюкозного остатка, вступивших в реакцию этерификации, образуются различные эфиры: *мононитрат целлюлозы, динитрат целлюлозы* и *тринитрат целлюлозы (пироксилин).*

Смесь моно- и динитрата целлюлозы называется *коллоксилином.* Он применяется для синтеза нитролака, а также для изготовления *нитролинолеума,* который используется в строительстве. Вводя в состав нитролаков минеральные и органические пигменты, получают нитрокраски и эмали. При растворении коллоксилина в смеси

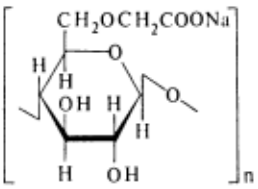
спирта с камфорой и последующем удалении спирта образуется эластичная масса — *целлулоид* (первая синтезированная пластмасса, 1869). Если к нитрату целлюлозы добавить древесный порошок и органические растворители, то можно приготовить пластичную массу, которую используют как замазку в строительстве.

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты) или уксусным ангидридом образуется сложный эфир — *ацетат целлюлозы*. Наибольшее промышленное значение имеет полный эфир целлюлозы — *триацетат целлюлозы:*

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nCH_3COOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nH_2O$$

Ацетаты целлюлозы применяются в производстве ацетатного волокна, пластмасс, негорючей кинопленки, специальных лаков (по дереву, металлу, бумаге и ткани), изоляционной пленки и др. Практический интерес представляют смешанные сложные эфиры целлюлозы — *ацетобутираты*. Они хорошо совмещаются с пластификаторами и обладают большой гидрофобностью. Используются такие эфиры в производстве пластмасс и лаков.

При этерификации щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) получается водорастворимый эфир целлюлозы — *карбоксиметилцеллюлоза* (КМЦ):



КМЦ, являясь поверхностно-активным веществом, применяется в качестве добавки для повышения моющего действия детергентов (см. гл. X, § 5), а в лакокрасочной промышленности — для изготовления новых полировочных жидкостей, используется как стабилизатор и клеящий материал (для обоев). Добавка КМЦ и казеина применяется для увеличения сроков схватывания бетонной смеси; КМЦ с другими компонентами повышает прочность, водонепроницаемость и морозостойкость изделий из бетона. В сочетании с поливинилацетатом или латексами КМЦ (или жидкий крахмал) может использоваться для улучшения свойств жестких плит при их получении из минеральной или стеклянной ваты.

§ 22. Древесина, бумага и сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ)

Древесина. В зависимости от породы сухая древесина содержит 40—50% целлюлозы (по массе). Кроме целлюлозы в ее состав входят лигнин (20—28%) и гемицеллюлоза (пентозаны и гексаны) — 20—35%.

Древесина — самый распространенный и самый древний строительный материал. Она применяется как самостоятельный материал для строительства (бревна, доски, древесно-волокнистые и древесно-стружечные плиты, фанера и т. д.), для

отделочных работ. Изделия, детали и конструкции из древесины весьма разнообразны. Это стены, перекрытия, крыши, опалубка, отделочные детали для домов, полы, шпалы и многое другое. Даже древесные опилки находят новое применение: при изготовлении легкого бетона их можно включать в состав сырьевой смеси.

Древесина обладает значительной устойчивостью ко многим химическим реагентам. На нее не действуют слабощелочные растворы, а в кислой среде древесина начинает разрушаться при $pH \leqslant 2$ (разрушение бетона и стали начинается уже при $pH \leqslant 4$). Эксплуатация древесины в воде нежелательна. При этом в морской воде она сохраняется хуже, чем в речной, а в среде с высокой бактериологической активностью стойкость очень незначительна. Для продления сроков службы древесины применяют естественную и искусственную сушку, антисептирование, пропитку каменноугольной смолой и антраценовым маслом для защиты от гниения и поражения дереворазрушающими насекомыми.

Химическая переработка древесины осуществляется по трем основным направлениям: термическое разложение древесины, целлюлозно-бумажное и гидролизное производство. Из древесины можно получать метиловый и этиловый спирты, уксусную кислоту, фенолы, фурфурол, канифоль, скипидар, камфору, дубители и др. Например, сейчас для синтеза этилового спирта используют содержащие целлюлозу отходы растительных материалов, при гидролизе которых расщепляется не только целлюлоза, но и другие сопутствующие ей полисахариды.

Важнейшее место в экономике нашей страны занимает целлюлозно-бумажная промышленность, использующая свыше 80% всей древесины, подвергаемой химической переработке.

Бумага — тонкий волокнистый материал из прочно переплетенных между собой волокон целлюлозы. В настоящее время известно около 200 различных видов бумаги. Кроме обычного применения бумага может использоваться для изготовления многих предметов и изделий. Так, из бумаги и битума можно делать трубы, заменяющие асбестоцементные, металлические и керамические. Обычные обои, покрытые тонкой поливинилацетатной пленкой, можно даже мыть теплой водой (моющиеся обои). Свойства бумаги можно качественно изменить и намного улучшить, если ее обработать синтетическими полимерами (мочевиноформальдегидными, фенолоформальдегидными, полиэтиленом и др.). Такая бумага может служить в качестве конструкционного материала, использоваться в строительном деле для производства сухой штукатурки, обивки стен, изготовления обоев различной расцветки, кровельных материалов (толя, рубероида), внутренних перегородок и т. д. При пропитке картона битумом образуется водонепроницаемый, кислотоупорный и теплоизоляционный материал — *рубероид*, широко применяемый в качестве кровельного материала.

При окислении целлюлозно-бумажных отходов азотной кислотой получают *банит*, который с успехом используется для повышения трещиностойкости изделий из бетона.

Сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ). При сульфитной варке целлюлозы образуется сульфитный щелок, содержащий наряду с другими веществами моносахариды (до 15—20%). Сульфитные щелока обычно используют для получения этилового спирта и других продуктов. После химической или биохимической переработки щелока остается продукт, называемый *бражкой*. Его упаривают, в результате чего образуется концентрат *сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ)**. Этот продукт, обладающий высокими поверхностно-активными свойствами, содержит в основном соли лигносульфоновых кислот.

СДБ широко используется в качестве пластификатора. Она применяется в нефтяной промышленности для добавления к глинистому раствору, употребляемому при бурении нефтяных скважин.

Особенно широкое распространение СДБ нашла в строительном деле. Так, ее применяют в качестве разжижителя цементно-сырьевого шлама и как пластифицирующее вещество для цементных и бетонных растворов. Это приводит к устранению слипаемости частиц и уменьшению трения между зернами цемента. При этом

---

* Производится также почти аналогичный по свойствам продукт под названием *сульфитно-спиртовая барда* (ССБ). Однако пенообразующая способность СДБ несколько выше, чем ССБ.

бетонная смесь становится более пластичной и удобоукладываемой. СДБ способствует вовлечению в бетонную смесь значительного количества воздуха, что повышает морозостойкость бетона. Кроме того, СДБ используется в качестве пенообразователя при получении ячеистого бетона (пенобетона, пеносиликата и т. д.). Использование СДБ позволяет сократить расход цемента и снизить водоцементное соотношение. При этом повышается прочность, морозостойкость, газо- и водонепроницаемость, солестойкость и долговечность бетона.

СДБ может применяться для стабилизации почв при постройке грунтовых дорог, взлетных дорожек для самолетов и других несущих нагрузку земляных покрытий.

Употребляется СДБ в производстве силикатных и абразивных изделий, для интенсификации процесса производства и повышения прочности фарфорово-фаянсовых изделий, в качестве вяжущего, клеящего и дубящего средств. СДБ применяется для приготовления пластических материалов и полимеров, моющих средств, в качестве огнестойкого покрытия древесины и некоторых изделий.

ГЛАВА VII

Органические производные угольной (гидроксимуравьиной) кислоты

Угольную кислоту и ее соли обычно изучают в курсе общей или неорганической химии. Однако известно большое число органических производных этой кислоты, которые содержат ковалентные связи. Поэтому эти соединения обычно рассматривают в курсе органической химии.

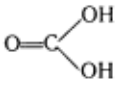
Угольная кислота — соединение неустойчивое. В водных растворах равновесие сдвинуто влево:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

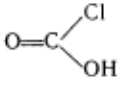
Угольной кислоте, как двухосновной, могут соответствовать два ряда органических производных: моно- и дифункциональные производные. Монофункциональные производные угольной кислоты — неустойчивые соединения и легко разлагаются. В то же время большинство дифункциональных производных, например полные галогенангидриды, сложные эфиры и амиды, уреиды и др., являются соединениями устойчивыми и имеют практическое применение.

§ 1. Галогенангидриды угольной кислоты

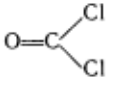
Угольной кислоте соответствуют два галогенангидрида:



угольная кислота

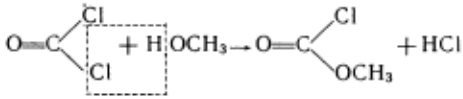


неполный хлорангидрид (хлоругольная кислота)

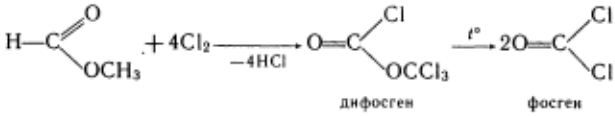


полный хлорангидрид (фосген)

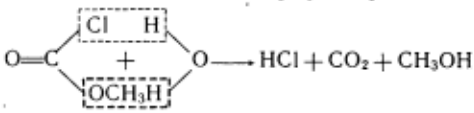
Хлоругольная (хлормуравьиная) кислота (неполный хлорангидрид угольной кислоты) в свободном состоянии неизвестна. Достаточно устойчивы некоторые ее производные, например эфиры, которые образуются при взаимодействии фосгена со спиртами:



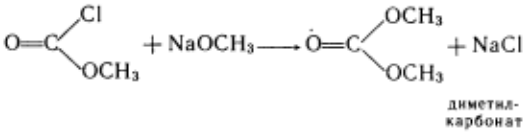
При хлорировании метилового эфира муравьиной кислоты образуется *дифосген,* который при нагревании переходит в фосген:

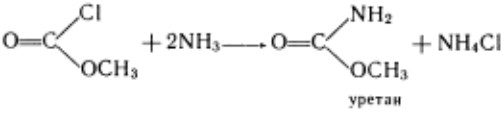


Атом хлора в эфирах хлоругольной кислоты сильно поляризован и обладает поэтому большой подвижностью. Он способен вступать в различные реакции нуклеофильного замещения. Так, при действии воды на такие эфиры происходит их разложение:



При взаимодействии их с алкоголятами щелочных металлов или с аммиаком образуются соответственно *полные эфиры угольной кислоты* или *эфиры карбаминовой кислоты* (*уретаны*):





Уретаны — бесцветные кристаллические вещества, проявляющие одновременно свойства амидов и сложных эфиров. Некоторые из них используются в медицине как снотворные средства.

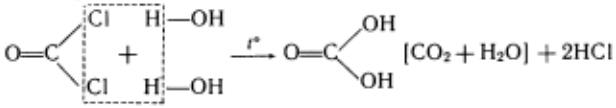
Из полных галогенангидридов угольной кислоты известны хлористый карбонил (*фосген*) $COCl_2$ — сильное отравляющее вещество и фтористый карбонил COF_2.

Фосген впервые получен Г. Дэви в 1811 г. при взаимодействии оксида углерода и хлора на свету. В промышленности его получают пропусканием смеси CO и Cl_2 при повышенной температуре над активированным углем:

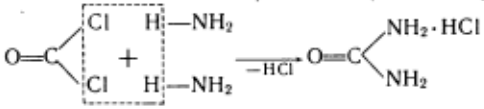


Он используется в химической промышленности для производства полиуретановых полимеров, каучуков, некоторых красителей и лекарственных веществ.

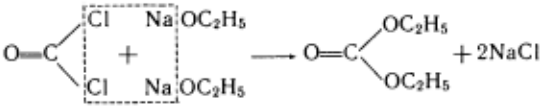
Фосген — реакционноспособное соединение. Например, с водой он образует угольную и соляную кислоты:



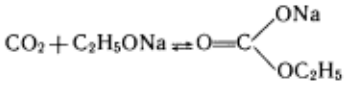
а с аммиаком — *карбамид* (*мочевину*):



При взаимодействии фосгена с алкоголятом натрия могут быть получены устойчивые средние эфиры угольной кислоты — *диалкилкарбонаты:*



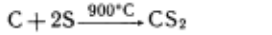
В отличие от этих эфиров кислые эфиры угольной кислоты — *алкилкарбонаты* — неустойчивы. Однако их соли — довольно прочные соединения. Они могут быть получены, например, при пропускании CO_2 через растворы алкоголятов:



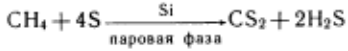
При взаимодействии фосгена с двухатомными спиртами образуются полимеры — *поликарбонаты.* Например, из фосгена и 4,4-диоксидифенилпропана (см. с. 298) можно получить поли-[2,2-бис-(4-фенилен)]-пропанкарбонат — прозрачный полимер («лексан»), который по прочности не уступает стали.

§ 2. Сернистые производные угольной кислоты

Среди органических соединений, содержащих серу, встречаются сернистые производные угольной кислоты и их производные. К ним относится *сероуглерод* — сернистый аналог CO_2, который получают, пропуская пары серы над раскаленным углем:



или взаимодействием метана с серой в присутствии элементарного кремния:



При взаимодействии сероуглерода с хлором образуется четыреххлористый углерод (промышленный способ):

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Действуя на сероуглерод щелочью, получают соли *дитиоугольной кислоты:*

$$CS_2 + 2NaOH \rightarrow S{=}C\begin{matrix}ONa\\SNa\end{matrix} + H_2O$$

а при взаимодействии с Na_2S образуется соль *тритиоугольной кислоты,* например тритиокарбонат натрия (сернистый аналог соды):

$$CS_2 + Na_2S \rightarrow S{=}C\begin{matrix}SNa\\SNa\end{matrix}$$

Сероуглерод, вступая во взаимодействие с алкоголятами металлов, дает соли кислых эфиров дитиоугольной кислоты — *ксантогенаты:*

$$CS_2 + NaOC_2H_5 \rightarrow S{=}C\begin{matrix}OC_2H_5\\SNa\end{matrix}$$

Отдельные представители. Сероуглерод CS_2 — токсичная и огнеопасная жидкость с $t_{кип} = 46{,}2°C$. Часто используется в качестве растворителя и для получения CCl_4.

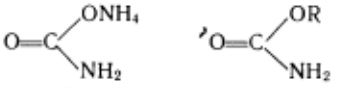
Ксантогенаты — соли ксантогеновых кислот $C_nH_{2n+1}O{-}C(=S){-}SH$. Ксантогенаты широко используются в промышленности как высокоэффективные флотационные средства для обогащения руд цветных металлов, а также в производстве вискозного волокна.

Тиомочевина $S{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ ($t_{пл} = 180°C$) — сернистый аналог карбамида (мочевины), она применяется в качестве ускорителя вулканизации и в производстве аминопластов. Используется также в производстве красителей и лекарственных веществ.

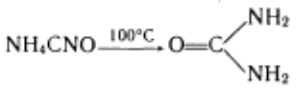
§ 3. Азотистые производные угольной кислоты

Угольной кислоте соответствуют два вида амидов: неполные, например *карбаминовая кислота* $O{=}C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$, и полные (собственно амиды), например *карбамид,* или *мочевина,* $O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$

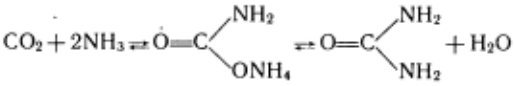
Карбаминовая кислота в свободном виде не встречается. Однако устойчивы ее соли — *карбаматы* и *уретаны:*



Карбамид (мочевина) впервые был получен Ф. Вёлером (1828) при выпаривании водного раствора цианата аммония:



В промышленности карбамид получают нагреванием под давлением смеси CO_2 и NH_3:



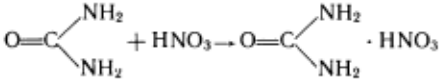
Карбамид образуется также при взаимодействии аммиака с фосгеном, но этот метод не нашел широкого промышленного применения.

Карбамид — бесцветные кристаллы с $t_{пл}=133°C$. Хорошо растворим в воде. Карбамид содержится в моче человека (до 2%).

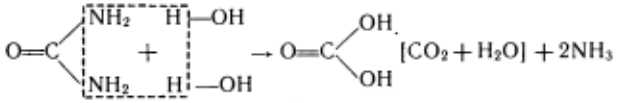
Несмотря на присутствие в молекуле двух NH_2-групп при одной карбонильной группе, карбамид обладает слабыми основными свойствами. Так, его водные растворы имеют нейтральную реакцию. Это объясняется сопряжением неподеленных пар электронов атомов азота с π-электронами карбонильной группы и распределением электронной плотности в ее молекуле:



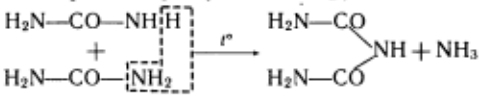
Карбамид образует соли с одним молем кислоты:



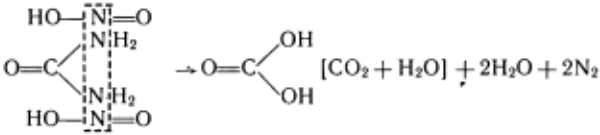
Подобно другим амидам, кислые растворы карбамида при нагревании в присутствии кислот или щелочей подвергаются гидролизу:



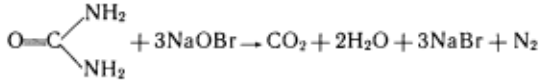
При нагревании выше температуры плавления он превращается в твердый продукт — *биурет**.



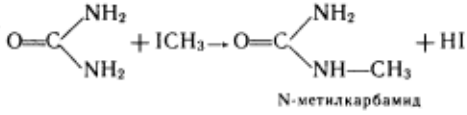
Азотистая кислота разлагает карбамид с выделением азота:



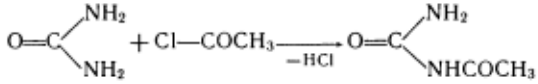
Разложение происходит и при действии бромноватистого натрия (реакция А. П. Бородина):

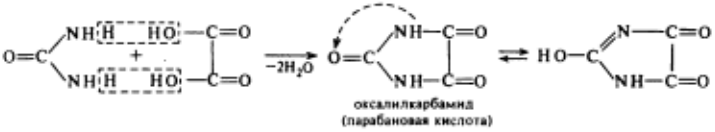


При алкилировании карбамида образуются его алкилпроизводные:

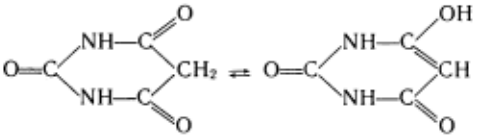


Взаимодействуя с галогенангидридами или карбоновыми одно- и двухосновными кислотами, карбамид образует *уреиды*. Уреиды — это ацильные производные карбамида:





Если вместо щавелевой кислоты в реакцию ввести малоновую, то образуется *барбитуровая кислота:*



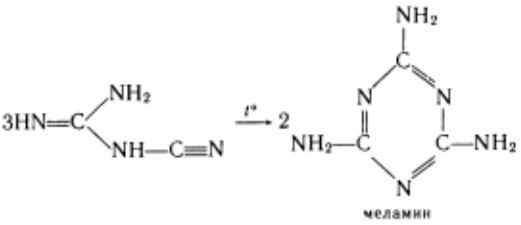
* Смесь биурета с карбамидом может служить в качестве порофора для получения губчатых резин (при нагревании смесь выделяет аммиак).

Карбамид используется для получения полимеров, лекарственных препаратов, гербицидов и других продуктов. В сельском хозяйстве его применяют в качестве богатого азотом удобрения. Вместе с фенолоформальдегидными полимерами резольного типа он может входить в состав безусадочного цемента. В сочетании с кремнийорганическими соединениями карбамид входит в комплексную добавку для бетонной смеси с целью повышения ее удобоукладываемости и морозостойкости. Из фурфурола и карбамида получены стеклообразные полимеры, прозрачные для УФ-излучения.

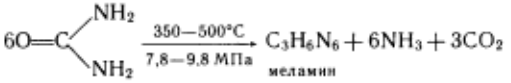
Барбитуровая кислота (малонилкарбамид) — кристаллическое вещество, $t_{пл}=245°C$ (с разложением), $pK_a=4{,}04$. Диэтил- и этилфенилпроизводные этой кислоты обладают высокой физиологической активностью (снотворные *веронал* и *люминал*).

Гуанидин $HN{=}C(NH_2)_2$ — кристаллическая масса, расплывающаяся на воздухе; $t_{пл}=51°C$. Одно из самых сильных органических оснований (в молекуле имеется три остатка аммиака). Подобно щелочам, гуанидин жадно поглощает CO_2 из воздуха.

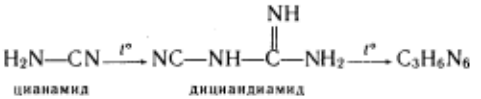
Цианогуанидин (дициандиамид) $HN{=}C(NH_2)(NH{-}C{\equiv}N)$ — кристаллическое вещество с $t_{пл}=209°C$. Производное гуанидина. При нагревании до 180—500°C и давлении превращается в *меламин:*



Меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) — кристаллическое вещество с $t_{пл}=354°C$. Три аминогруппы придают ему основные свойства. Меламин можно получать из карбамида:



или из цианамида (через промежуточное образование дициандиамида):

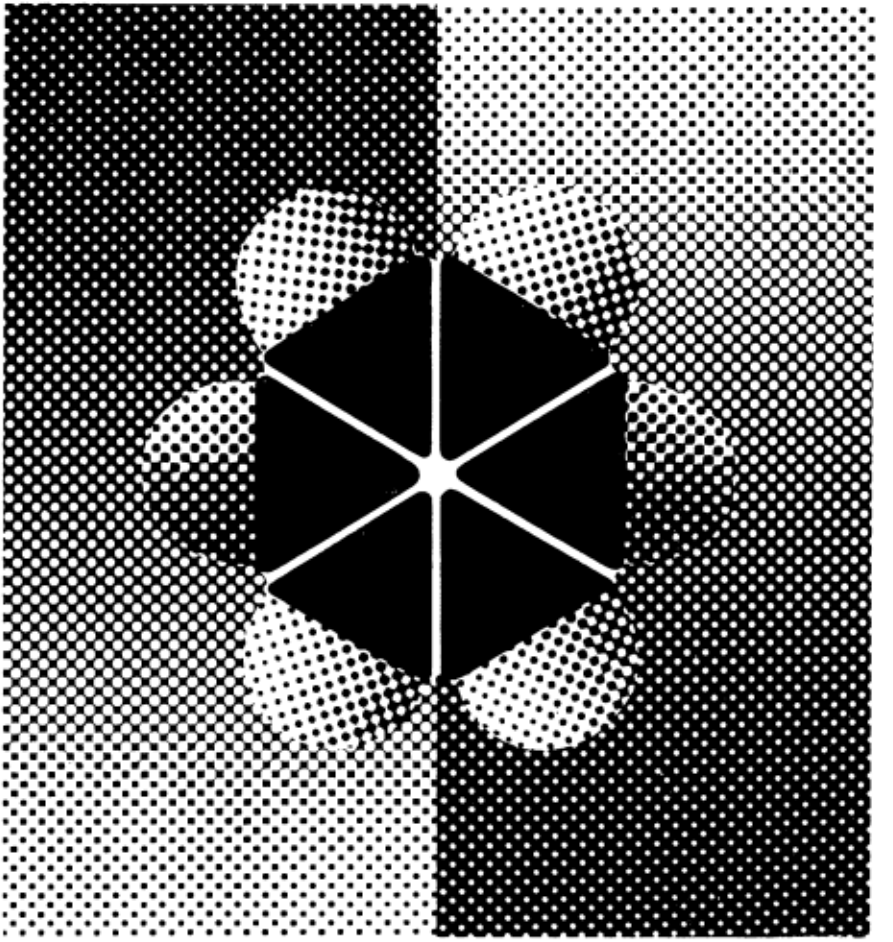


Меламин применяется для производства меламиноальдегидных полимеров, лаков и клеев, обладающих высокой механической прочностью, малой электрической проводимостью, водо- и термостойкостью. Метилолмеламины используются для склеивания древесины и получения высококачественных лаковых покрытий. При химической модификации продуктов конденсации меламина и формальдегида образуются очень эффективные разжижители цементных бетонов, действующие одновременно и как ускорители твердения. Эти соединения получили название «суперпластификаторов».

2.

Карбоциклические соединения

Алициклические соединения
Ароматические соединения
Поверхностно-активные вещества



Кроме соединений, в которых атомы углерода соединены друг с другом в открытые цепи, существует большая группа органических веществ, молекулы которых содержат замкнутые цепи (циклы) из углеродных атомов. Такие соединения называются *циклическими*. Они в зависимости от характера атомов, образующих цикл, делятся на *карбоциклические* и *гетероциклические соединения*.

Карбоциклические соединения (или изоциклические) содержат в своих циклах (кольцах) только атомы углерода. Эти соединения в свою очередь делятся на алициклические и ароматические.

ГЛАВА VIII

Алициклические соединения

Алициклические соединения — углеводороды, молекулы которых содержат один или несколько циклов (колец) неароматического характера. По свойствам они схожи с соответствующими соединениями алифатического ряда. Термин «алициклические» означает алифатические циклические углеводороды. Но несмотря на большое сходство между алифатическими и алициклическими соединениями, имеются некоторые особенности в поведении последних, которые можно объяснить наличием в них циклической структуры.

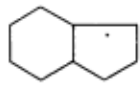
§ 1. Классификация, номенклатура и изомерия

Классификация. Алициклические соединения различаются между собой размерами цикла, длиной и строением боковых цепей и их положением. Простейший алицикл — трехчленный. Но известны циклы с числом углеродных атомов до 30 и более.

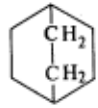
Полиалициклические соединения различаются взаимным расположением циклов в молекуле. Они делятся на *спирановые соединения*, или *спираны* (I); *соединения с конденсированными циклами* (II) и *мостиковые* (III):



I



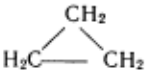
II



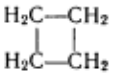
III

По характеру связей в циклах различают *насыщенные* алициклические соединения (циклоалканы) и *ненасыщенные* (циклоалкены), содержащие одну или несколько кратных связей.

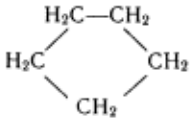
Номенклатура. Общее название алициклических соединений образуется прибавлением приставки **цикло-** к названию соответствующего алифатического углеводорода:



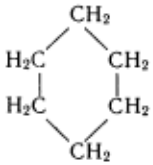
циклопропан



циклобутан



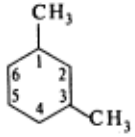
циклопентан



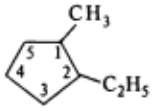
циклогексан

Циклоалканы иначе называют *полиметиленовыми углеводородами* (т. е. состоящими из связанных между собой в кольце метиленовых групп), или *нафтенами*, так как производные циклопентана и циклогексана содержатся в некоторых сортах нефти.

При наличии заместителей в кольце их положения нумеруют таким образом, чтобы сумма номеров была наименьшей:



1,3-диметилциклогексан



1-метил-2-этилциклопентан

В ненасыщенных алициклических углеводородах (циклоалкенах) двойную связь обозначают окончанием **-ен** или **-диен**. Положение их также указывают по возможности наименьшими цифрами.

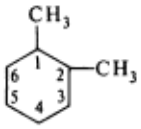
Изомерия. Для гомологов и производных алициклических углеводородов возможны следующие виды изомерии:

1) Изомерия, связанная с размером цикла:

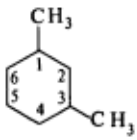


метилциклопропан циклобутан

2. Изомерия, зависящая от положения заместителей в цикле:



1,2-диметилциклогексан

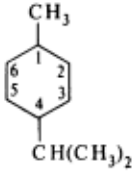


1,3-диметилциклогексан

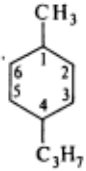


1,4-диметилциклогексан

3. Изомерия боковых цепей:

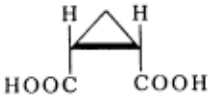


1-метил-4-изопропилциклогексан (ментан)

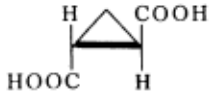


1-метил-4-пропилциклогексан

4. Изомерия, связанная с расположением боковых цепей в пространстве, — *геометрическая (цис-транс-)* изомерия:

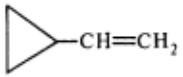


цис-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота

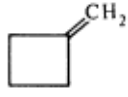


транс-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота

5. Изомерия, обусловленная положением двойной связи:



винилциклопропан



метиленциклобутан

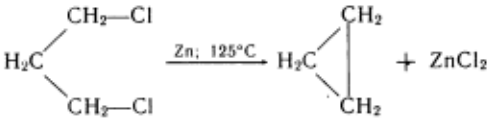
В алициклическом ряду возможна также конформационная изомерия.

§ 2. Циклоалканы (циклопарафины)

Некоторые циклоалканы (циклопентаны, циклогексаны и их производные) довольно широко распространены в природе и составляют основную часть некоторых сортов нефти (в СССР — кавказской, в США — калифорнийской и др.). Исследованием этих соединений занимались многие русские химики — В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский, Г. Г. Густавсон, Н. Я. Демьянов и др.

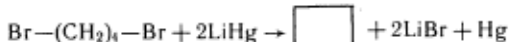
Состав циклоалканов выражается общей формулой C_nH_{2n}, т. е. они изомерны этиленовым углеводородам.

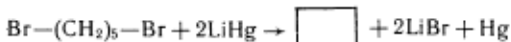
Получение. 1. Низшие циклы синтезируют, исходя из дигалогенпроизводных. Например, действием цинковой пыли в спиртовом растворе на 1,3-дихлорпропан получают циклопропан:



1,3-дихлорпропан — циклопропан

2. 1,4-Дибромбутан и 1,5-дибромпентан в диоксане (или тетрагидрофуране) в присутствии амальгамы лития образуют соответственно циклобутан и циклопентан (Коннер, Уилсон, 1967):



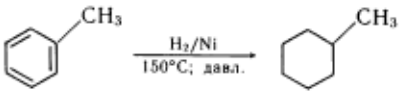


3. Циклы с пятью и более атомами углерода можно получить пиролизом кальциевых или ториевых солей двухосновных кислот (Ружичка):



Образовавшийся циклический кетон восстанавливают в соответствующий углеводород.

4. Циклогексан и его гомологи обычно получают из нефти или гидрированием бензола и его производных:



толуол — метилциклогексан

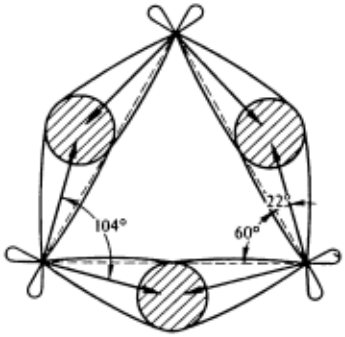


Рис. 24. Схема образования σ-связей в циклопропане

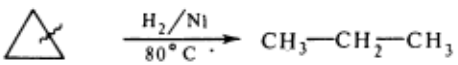
Физические свойства. По физическим свойствам циклоалканы несколько отличаются от соответствующих алканов. Первые два члена гомологического ряда циклоалканов (циклопропан, циклобутан) — газы; соединения с числом углеродных атомов от 5 до 10 — жидкости; высшие циклоалканы — твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем алканов с тем же числом углеродных атомов. Как и предельные углеводороды, циклоалканы нерастворимы в воде.

Строение и химические свойства. Химические свойства и устойчивость циклоалканов во многом определяются размерами цикла. Так, наибольшую химическую стойкость в ряду этих соединений проявляют пяти- и шестичленные циклы. В то же время циклопропан и в меньшей степени циклобутан — вещества неустойчивые (см. § 5).

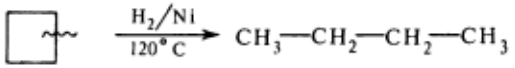
σ-Связи и состояние атомов углерода в циклоалканах и в предельных углеводородах различны. Перекрывание электронных облаков в циклоалканах происходит не по оси С—С, а в области, несколько сдвинутой наружу за счет взаимного отталкивания этих облаков. При этом напряжение связей уменьшается (угол между связями С—С увеличивается от 60 до 104°), однако связи приобретают частично ненасыщенный характер вследствие расположения максимальной электронной плотности за пределами линии связи С—С, что напоминает π-связи в алкенах (см. рис. 24).

В циклобутане σ-связи тоже изогнуты относительно оси С—С, но это отклонение гораздо меньше.

1. Циклопропан и циклобутан могут проявлять свойства непредельных углеводородов. Это объясняется неустойчивостью циклов, которые при взаимодействии с некоторыми реагентами легко раскрываются. Например, циклопропан при 80°С, а циклобутан при 120°С гидрируются в присутствии Ni-катализатора с разрывом С—С-связями:

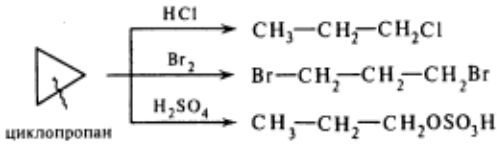


циклопропан — пропан

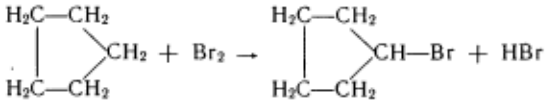


циклобутан — бутан

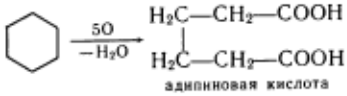
Эти циклы раскрываются также при действии на них галогенов, галогеноводородов и сильных минеральных кислот:



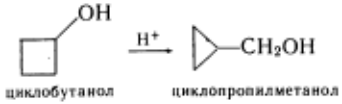
2. Для циклоалканов с пятью и более атомами углерода в цикле характерны обычные реакции замещения:



3. Циклоалканы сравнительно легко окисляются, образуя при этом двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов:

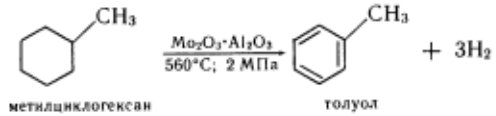


4. Циклоалканы способны изомеризоваться с расширением или сужением цикла (Н. Я. Демьянов, Н. М. Кижнер), например:



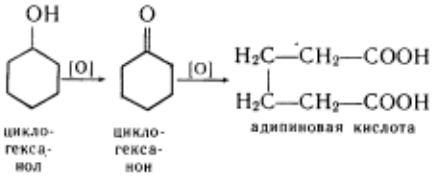
Отдельные представители. *Циклопропан* C_3H_6 — газообразное вещество с $t_{кип} = -34°C$. Используется в качестве анестезирующего средства.

Циклогексан C_6H_{12} — жидкость с $t_{кип} = 81°C$. Применяется как растворитель. Циклогексан и его гомологи, называемые *гидроароматическими углеводородами*, при высокой температуре в присутствии катализаторов могут превращаться в ароматические соединения (Н. Д. Зелинский, 1911):

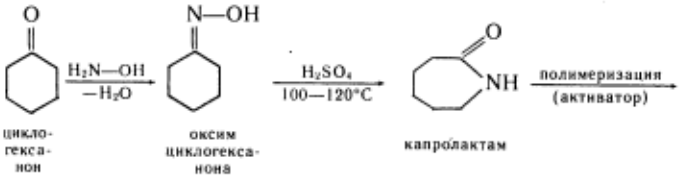


В качестве катализатора может использоваться также мелкоизмельченная платина или палладий. Этот метод называется *каталитической дегидрогенизацией*.

Циклогексанол $C_6H_{11}O$ — гигроскопические кристаллы с $t_{пл} = 25{,}1°C$, $t_{кип} = 161°C$. При окислении переходит в циклогексанон, а затем — в адипиновую кислоту:



Циклогексанон $C_6H_{10}O$ — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 155{,}5°C$. Промежуточный продукт при получении полиамидного волокна — *капрона*:



$$\rightarrow [—NH—(CH_2)_5—CONH—(CH_2)_5—CO—]_n$$

капрон

§ 3. Циклоалкены (циклоолефины)

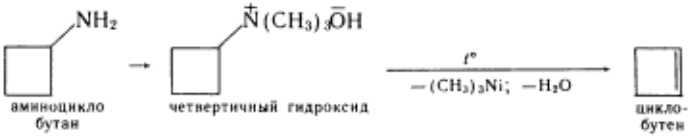
Циклоалкены с одной двойной связью имеют общую формулу C_nH_{2n-2}:



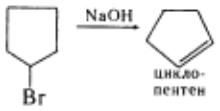
Из этих соединений особенно неустойчивы первые два.

Циклы с двумя двойными или одной тройной связями имеют общую формулу C_nH_{2n-4}.

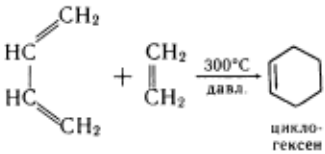
Получение. 1. Циклобутен был получен исчерпывающим метилированием аминоциклобутана и последующим термическим разложением полученного четвертичного аммониевого гидроксида:



2. Циклопентен можно синтезировать действием спиртовой щелочи на бромциклопентан:

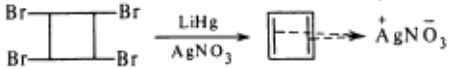


3. Циклогексен получается присоединением этилена к бутадиену-1,3 (диеновый синтез):

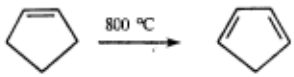


циклогексен

4. Циклобутадиен в свободном состоянии неизвестен. Однако получен его π-комплекс с нитратом серебра (Неницеску):



5. Циклопентадиен образуется при пиролизе циклопентена:



циклопентадиен

6. Циклогексадиен синтезируют восстановлением бензола металлическим натрием в жидком аммиаке (в присутствии метанола).

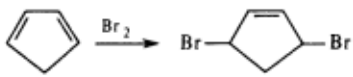
Физические свойства. Температуры кипения циклоалкенов практически совпадают с температурами кипения циклоалканов:

	$t_{кип}$, °C		$t_{кип}$, °C
Циклобутан	12,6	Циклобутен	2,4
Циклопентан	49,2	Циклопентен	44,0
Циклогексан	81,0	Циклогексен	83,0
Циклогептан	118,5	Циклогептен	115,0

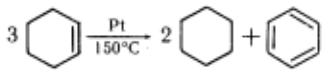
Введение второй двойной связи в молекулу циклоалкена и ее положение также мало сказываются на температуре кипения:

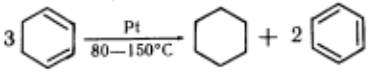
	$t_{кип}$, °C		$t_{кип}$, °C
Циклопентен	44,0	Циклопентадиен	42,5
Циклогексен	83,0	Циклогексадиен-1,3	83,0—84,0
		Циклогексадиен-1,4	81,0—82,0

Химические свойства. По химическим свойствам циклоалкены очень похожи на соответствующие соединения олефинового ряда. Подобно им, они вступают в реакции присоединения. Например, при действии брома на циклопентадиен образуется его дибромпроизводное (1,4-присоединение):

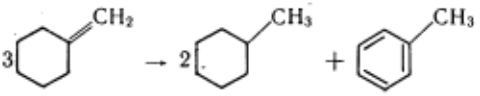


Циклогексен и циклогексадиен способны к перераспределению (диспропорционированию) водорода:





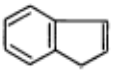
Эта реакция была названа Н. Д. Зелинским (1911) *необратимым катализом**. Необратимый катализ возможен и в случае соединений, имеющих двойную связь вне кольца:



Отдельные представители. *Циклопентен* C_5H_8 — жидкость с $t_{кип}=44°C$. Входит в состав *ауксинов* (стимуляторов роста растений) и *простагландинов* (регуляторов функции клетки).

Циклопентадиен C_5H_6 — жидкость с $t_{кип}=42{,}5°C$. Производным циклопентадиена является *ферроцен* (см. с. 321), который получается при пропускании газообразного циклопентадиена над восстановленным железом при 300°C. Циклопентадиен, полимеризуясь по типу диенового синтеза, образует дициклопентадиен, который при сополимеризации с подсолнечным маслом дает циклопентадиеновые масла. Эти масла применяются в качестве олиф, превосходящих по некоторым показателям натуральную олифу. На основе циклопентадиеновых олиф можно изготавливать краски, которые по качеству лучше обычных масляных.

Большое значение имеет *инден* (бесцветная жидкость с $t_{кип}=182{,}5°C$) — продукт конденсации циклопентадиена и бензола:



инден

В присутствии катализаторов инден полимеризуется с образованием инденовых полимеров, которые в смеси с кумароновыми полимерами применяются в строительстве.

§ 4. Терпены

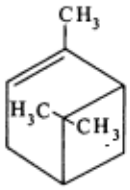
Терпены — большая группа природных веществ, содержащихся в смоле хвойных деревьев, а также в различных эфирных маслах. Терпены бывают нециклическими, моно-, ди- и трициклическими.

Моноциклические терпены представляют собой жидкие углеводороды общей формулы $C_{10}H_{16}$, близкие по строению к производным *ментана* (1-метил-4-изопропилциклогексан) и *цимола* (1-метил-4-изопропилбензол). Такие терпены имеют в молекуле одну или две двойные связи и поэтому легко вступают в реакцию присоединения, а также окисляются кислородом воздуха.

К дициклическим терпенам и их производным относятся *скипидар* и *камфора*.

Скипидар (терпентинное масло) — жидкость с $t_{кип}=153\div170°C$, получаемая при перегонке с водяным паром смолы хвойных деревьев (живицы, или терпентина). Твердая смола, остающаяся после перегонки, называется *канифолью*. Главной составной частью скипидара является *пинен*, который содержит одну двойную связь и легко окисляется кислородом воздуха:

* «Необратимый» — потому что из циклогексана и бензола нельзя каталитически получить циклогексен (или циклогексадиен).



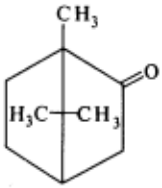
α-пинен

Скипидар применяется в технике как ценный растворитель для лаков, красок и эмалей, а также для получения камфоры, флотационного масла, смазочных масел окситерпеновых и политерпеновых смол, которые являются составной частью терпеноколлоксилиновых мебельных лаков.

Канифоль может служить добавкой при получении прочных красок для дорожных покрытий. Используется она в шинной и резиновой промышленности для повышения клейкости синтетических каучуков и замедления вулканизации. Употребляется также для приготовления лаков, красок и олиф, а также в производстве линолеума.

Главной составной частью канифоли является *абиетиновая кислота*, которая часто применяется как воздухововлекающая добавка в производстве морозостойкого бетона.

Камфора — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 175°C$. По строению углеродного скелета камфора близка к терпенам, но отличается от них наличием карбонильной группы:



камфора

Не имея кратных связей, камфора не вступает в реакции присоединения. В промышленности она получается из скипидара (пинена). Широко применяется в качестве пластификатора смоляных лаков и для стабилизации бездымного пороха. Находит применение камфора и в медицине.

§ 5. Напряженность циклов. Понятие о конформационном анализе

При изучении алициклических соединений было установлено, что их поведение зависит от размера цикла. Как известно, трехчленные и четырехчленные циклы характеризуются значительно меньшей устойчивостью, чем пяти- и шестичленные. Что же касается других циклов, начиная с шестичленного, то они оказались довольно близкими по устойчивости.

Впервые объяснение различной устойчивости циклических систем дал немецкий химик А. Байер в своей «теории напряжения» (1885). Байер попытался связать устойчивость циклов с особенностями их строения. При этом он исходил из двух предположений: во-первых, циклические системы должны быть плоскими, во-вторых, за меру напряженности (или устойчивости) цикла Байер принял

любое отклонение валентных углов от «нормального» угла 109°28′ (угол в правильном тетраэдре). Именно такое отклонение и обусловливает легкость или трудность образования цикла и создает, по Байеру, в молекуле напряжение, которое понижает ее устойчивость. Например, у простейшего алициклического соединения — циклопропана, который можно изобразить в виде равностороннего треугольника (рис. 25), направление валентных связей должно отклоняться от тетраэдрического угла (в расчете на одну связь) на угол α:

$$\alpha = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'.$$

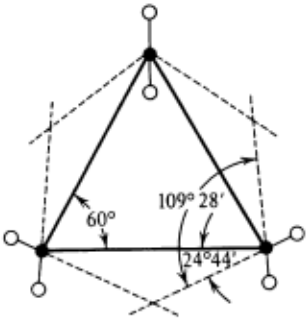


Рис. 25. Отклонение валентных углов в молекуле циклопропана от нормального (109°28′)

Так же можно рассчитать отклонения валентных углов и для других циклических систем (табл. 14).

Таблица 14. **Отклонение валентного угла циклов от нормального (109°28′)**

Циклы	Угол отклонения	Циклы	Угол отклонения
Циклопропан	+24°44′	Циклогексан	−5°16′
Циклобутан	+9°44′	Циклогептан	−9°33′
Циклопентан	0°44′	Циклооктан	−12°51′

С помощью полученных расчетов, исходя из теории Байера, можно объяснить причину неустойчивости трех- и четырехчленного циклов, а также устойчивость пятичленного цикла. Однако эта теория оказалась в противоречии со многими экспериментальными данными. Было установлено, что шестичленный цикл не менее устойчив, чем пятичленный*, а согласно расчетам, проведенным Байером, они должны значительно отличаться по устойчивости. Более того, существуют устойчивые циклы с довольно большим числом углеродных атомов. Так, например, циклогептадеканон не разрушается даже при нагревании до 400°С.

Эти противоречия были устранены позднее работами Саксе и Мора. Они показали, что многие циклы, за исключением трехчленного, не имеют плоскостного строения (чего не допускал Байер). Это объясняется взаимным отталкиванием соседних CH_2-групп и

* Мерой напряжения цикла может служить также разность теплот сгорания циклического соединения и соответствующего ему соединения с открытой цепью. Например:

Число членов в цикле	5	6	7	8
Разность теплот сгорания, кДж/моль	21,32	5,43	20,9	33,44

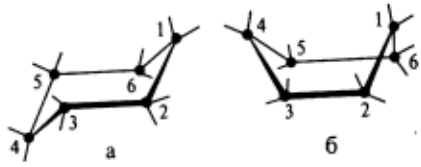


Рис. 26. Две конформационные формы циклогексана:
а — форма «кресло»; б — форма «ванна»

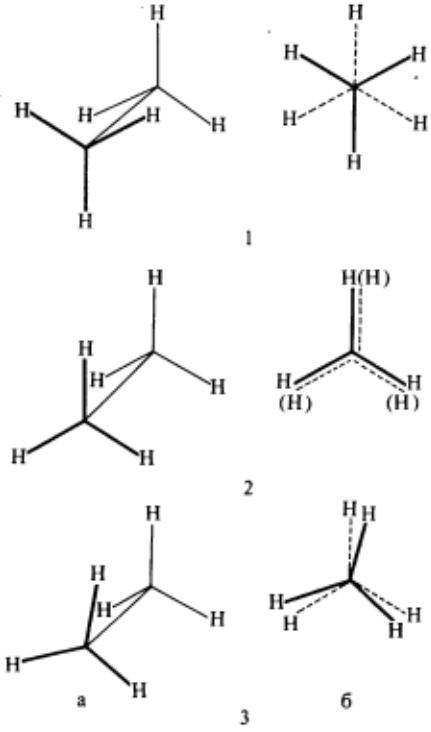


Рис. 27. Три конформации молекулы этана:
1 — «заторможенная»; 2 — «заслоненная»; 3 — «скошенная» (а — вид сбоку; б — вид вдоль связи С—С)

стремлением уменьшить угловое напряжение в молекуле, что ведет к снижению общей энергии цикла, делая его более устойчивым. Например, для циклогексана существуют две пространственные формы без углового напряжения — «ванна» и «кресло» (рис. 26). Физико-химическими методами установлено, что форма «кресло» энергетически выгоднее «ванны» на 23,45 кДж/моль. Дело в том, что угловое (байеровское) напряжение — основной, но не единственный фактор, определяющий устойчивость циклических систем. В таких системах существует еще один вид напряжения — *напряжение заслонения*, или *торсионное напряжение* (от англ. torsion — скручивание), которое связано с конформационным состоянием молекулы.

Между двумя несвязанными атомами, расположенными друг от друга на расстоянии несколько меньшем, чем сумма их ван-дерваальсовых радиусов, наблюдается отталкивание, связанное со взаимодействием электронных оболочек этих атомов. Это взаимодействие увеличивается по мере сближения атомов. При образовании связи, например, между двумя атомами углерода сближаются и связанные с ними атомы или группы атомов; в результате становится возможным их взаимодействие в пространстве.

Рассмотрим это на соединениях алифатического ряда. Вокруг двойной связи не происходит свободного вращения (это является причиной существования *цис-транс*-изомерии этиленовых углеводородов). В то же время вращение вокруг простой σ-связи возможно. В результате молекулы предельных соединений могут непрерывно менять свою форму в пространстве (за счет тепловой энергии). Отдельные устойчивые состояния, которые принимает молекула в определенный момент в процессе вращения σ-связи, называются *конформациями* (от лат. conformis — подобный) или *конформерами* (поворотными изомерами). Поскольку эти конформации легко переходят одна в другую, требуя на это минимум энергии, то их выделение

в свободном виде (в жидкостях и газах) невозможно. Все возникающие конформации соответствуют одному и тому же химическому строению. Однако они имеют неодинаковую устойчивость. Особенно это касается соединений, в которых атомы водорода замещены другими атомами или группами атомов. В этом случае некоторые из поворотных изомеров оказываются энергетически более выгодными, что и определяет значительную разницу в их устойчивости. Таким образом, в действительности наблюдается не совсем свободное вращение вокруг σ-связи, а несколько заторможенное в некоторых предпочтительных состояниях, в которых молекулы находятся большее время, чем в других. Например, для этана среди множества других положений возможно несколько крайних состояний, одно из которых более предпочтительно (рис. 27). Наиболее «выгодной» является «заторможенная» форма, так как она способствует меньшему взаимодействию (отталкиванию) электронных оболочек атомов водорода. Для взаимного перехода этих форм требуется всего около 12—13 кДж/моль, что соответствует энергии теплового движения (тогда как для взаимного перехода *цис-транс*-изомеров требуется около 167,5 кДж/моль). В то же время любое отклонение от «заторможенной» формы (конформации) сопровождается торсионным напряжением. Таким образом, существует еще один вид изомерии молекул — *конформационная* (поворотная).

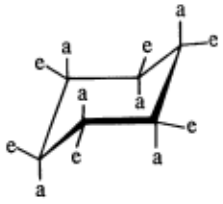


Рис. 28. Два типа связей в молекуле циклогексана (форма «кресло»):
а — аксиальные; е — экваториальные

В молекуле циклогексана, имеющего форму «кресла», каждый атом углерода имеет два типа связей: одну *экваториальную* (**е**) и одну *аксиальную* (**а**) (рис. 28). Аксиальные связи направлены вдоль оси, перпендикулярной плоскости циклогексанового кольца, а экваториальные лежат в плоскости кольца и направлены радиально от нее. Такое расположение связей в форме «кресло» делает ее выгоднее «ванны», так как в последнем случае водородные атомы в положениях 1 и 4 оказываются в «заслоненном» положении, что резко повышает энергию этой конформации. Форма «кресло» имеет шесть «скошенных» конформаций, которые характеризуются относительно слабыми взаимодействиями.

Следует добавить, что циклогексан существует в двух конформациях, допускающих переход аксиальных связей в экваториальные внутренним поворотом цикла (рис. 29). Энергия такого перехода незначительна.

В производных циклогексана различное положение заместителей оказывает влияние на их химические свойства. Не одинакова и устойчивость производных циклогексана с аксиальным и экваториальным расположением заместителей.

В общем случае следует подчеркнуть, что химические свойства соединений зависят от относительной устойчивости конформаций реагирующих молекул или конформаций переходных состояний, через которые протекают реакции. Область исследований, изучающая зависимость физических и химических свойств веществ от их конформации, называется *конформационным анализом*.

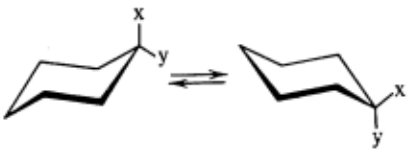


Рис. 29. Взаимный переход аксильных и экваториальных связей в циклогексане

ГЛАВА IX

Ароматические соединения (арены)

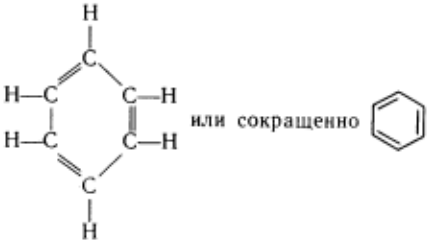
К ароматическим соединениям, или аренам, относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку (бензольное кольцо), обладающую особыми физическими и химическими свойствами. К таким соединениям относятся прежде всего бензол и его многочисленные гомологи и производные.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ БЕНЗОЛЬНЫМ ЯДРОМ

§ 1. Строение бензола

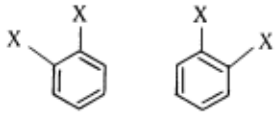
Главным представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6. Он был обнаружен Фарадеем в 1825 г. в светильном газе, а в 1833 г. получен Митчерлихом сухой перегонкой бензойной кислоты с избытком извести.

Строение бензола чаще всего выражают формулой, предложенной в 1865 г. немецким химиком Кекуле:



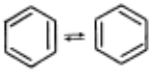
Этой формулой пользуются и сейчас, но вкладывают в нее совершенно новый смысл.

Согласно Кекуле, бензол — замкнутая система с тремя сопряженными двойными связями — *циклогексатриен*-1,3,5. Но эта формула, соответствуя элементарному составу бензола, не отвечает многим его особенностям. Например, являясь, согласно формуле Кекуле, формально ненасыщенной системой, бензол в то же время вступает преимущественно в реакции замещения, а не присоединения. Кроме того, эта формула не может объяснить высокой устойчивости бензольного кольца. Если исходить из формулы Кекуле, у бензола должно быть два *о*-изомера:

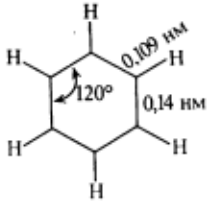


Однако известен только один *о*-изомер. И, наконец, формула Кекуле не в состоянии объяснить равенства расстояний между углеродными атомами в реальной молекуле бензола.

Чтобы выйти из этого затруднения, Кекуле был вынужден допустить возможность постоянного изменения положения двойных связей в молекуле бензола и выдвинул теорию «осцилляции», согласно которой двойные связи не фиксированы на одном месте:



Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, стороны которого равны между собой и составляют 0,14 нм. Это расстояние является средним значением между величинами 0,154 нм (длина одинарной связи) и 0,134 нм (длина двойной связи). Энергия связи С—С в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль. Не только углеродные атомы, но и связанные с ними шесть атомов водорода лежат в одной плоскости. Углы, образованные связями Н—С—С и С—С—С, равны 120°:



Атомы углерода в бензоле находятся во втором валентном состоянии (sp^2). При этом гибридизованные орбитали образуют обычные σ-связи (две С—С и одну С—Н), а четвертая — негибридизованная 2*p*-орбиталь — перекрывается с 2*p*-орбиталями двух соседних углеродных атомов (справа и слева). В результате шесть делокализованных π-электронов, находящихся на гантелеобразных орбиталях, оси которых перпендикулярны плоскости бензольного

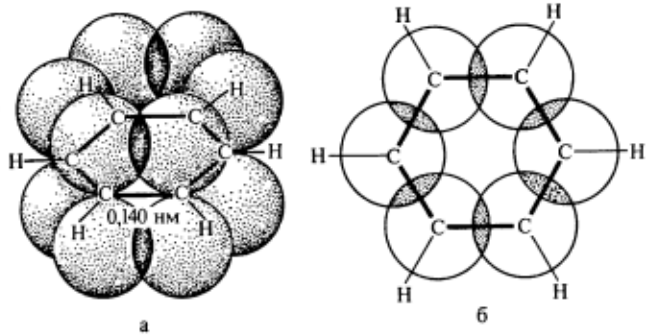


Рис. 30. Взаимное перекрывание 2p-орбиталей в молекуле бензола:
а — вид сбоку; б — вид сверху

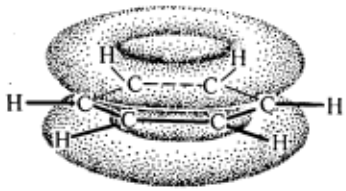


Рис. 31. Равномерное распределение π-электронной плотности в молекуле бензола в виде двух соприкасающихся «торов»

кольца, образуют единую устойчивую *замкнутую электронную систему*. Сопряжение π-электронов в этом случае реализовано в большей степени, чем в бутадиене-1,3 (рис. 30). Молекулу бензола можно представить в виде двух соприкасающихся тел вращения, по форме напоминающих торы*, в которых сконцентрирована вся π-электронная плоскость, а в плоскости между ними — область 12 σ-связей (С—С и С—Н) (рис. 31).

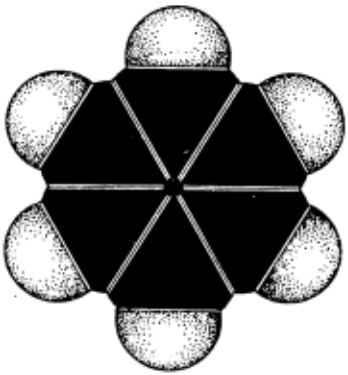


Рис. 32. Модель молекулы бензола (C_6H_6) по Бриглебу

В результате такого равномерного перекрывания 2*p*-орбиталей всех шести углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, т. е. в молекуле бензола отсутствуют классические двойные и одинарные связи. Равномерное распределение π-электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π-электронным сопряжением, и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола. Мерой такой устойчивости (энергией сопряжения) является величина 150,7 кДж/моль. На эту величину реальная молекула бензола отличается (в сторону уменьшения) от структуры, выраженной формулой Кекуле (циклогексатриена-1,3,5).

В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учетом его реальных свойств. Практически это и невозможно сделать. Но чтобы подчеркнуть выравненность π-электронной плотности в молекуле бензола, прибегают к помощи следующих формул:



Необходимо, однако, помнить, что ни одна из этих формул не отвечает действительному физическому состоянию молекулы, а тем более не может отразить все многообразие ее свойств. Формула Кекуле в настоящее время носит чисто условный характер. Однако ее широко применяют, помня при этом о ее недостатках. Модель молекулы бензола по Бриглебу имеет вид (рис. 32).

---

* Тор — тело, образованное вращением круга вокруг оси, лежащей в плоскости этого круга, но не пересекающей его.

§ 2. Понятие «ароматичности»

Ароматичность — признак некоторых органических соединений, обладающих совокупностью особых свойств.

Главной особенностью ароматических соединений является *равномерное распределение π-электронной плотности в молекуле*. Наличие единой замкнутой системы π-электронов в молекуле — основной признак ароматичности. Ароматические соединения подчиняются *правилу Э. Хюккеля*: плоские моноциклические соединения, имеющие сопряженную систему π-электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно $4n+2$ (где $n=0$, 1, 2, 3 и т. д., т. е. число π-электронов может быть 2, 6, 10, 14 и т. д.).

Эти особенности обусловливают все важнейшие физические и химические свойства ароматических соединений. Например, они вступают преимущественно в реакции замещения, а не присоединения (несмотря на формальную ненасыщенность). Ароматические соединения обладают высокой устойчивостью. Их молекулы имеют плоское (копланарное) строение. Если же это требование не выполняется, то в молекуле нарушается параллельность осей *p*-электронных орбиталей, что приводит к устранению сопряжения и, как следствие, к нарушению выравнивания π-электронной плотности в системе. Так, молекула циклооктатетраена не имеет плоского строения



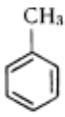
а поэтому лишена ароматических свойств.

Связь между углеродными атомами в молекуле ароматического соединения, например в бензоле, называется *ароматической связью*.

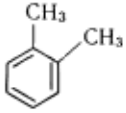
§ 3. Изомерия и номенклатура

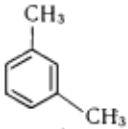
Общая формула гомологов бензола C_nH_{2n-6}. Как и алициклические соединения, ароматические углеводороды имеют изомеры, которые различаются природой и положением заместителей в ядре.

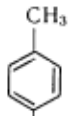
Все шесть атомов водорода в молекуле бензола совершенно одинаковы и при замещении любого из них на один и тот же радикал образуется одно и то же соединение. Поэтому однозамещенный бензол не имеет изомеров. Например, существует только одно монометильное производное бензола — *толуол* (метилбензол):



При замещении двух водородных атомов образуются три изомера (орто-, мета- и пара-), которые различаются положением заместителей:

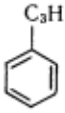

о-диметилбензол (о-ксилол)

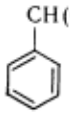

м-диметилбензол (м-ксилол)


п-диметилбензол (п-ксилол)

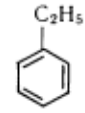
Вместо буквенного обозначения часто применяют цифровое: 1,2-диметилбензол, 1,3-диметилбензол, 1,4-диметилбензол соответственно.

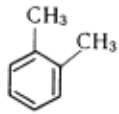
Изомеры могут отличаться и природой заместителей, которые бывают нормального или разветвленного строения (изостроения):

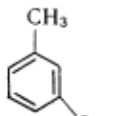

пропилбензол

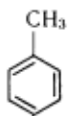

изопропилбензол (кумол)

Кроме того, имея одинаковый суммарный состав, изомеры могут отличаться природой и положением заместителей одновременно. Например, углеводород состава C_8H_{10} может иметь четыре изомера: один — этилбензол и три диметилбензола (*о-*, *м-* и *п*-изомеры):


этилбензол


о-ксилол


м-ксилол


п-ксилол

Для названий некоторых гомологов бензола используют тривиальные названия: винилбензол называют *стиролом*, метилбензол — *толуолом*, диметилбензол — *ксилолом*, изопропилбензол — *кумолом* и т. д.

Ароматические радикалы имеют общее название *арилы* (Ar). Радикалы C_6H_5 называется *фенилом*, $C_6H_5—CH_2$ — *бензилом*, $C_6H_5—CH=$ — *бензилиденом*, $C_6H_4=$ — *фениленом*.

§ 4. Получение ароматических углеводородов

Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. Гомологи бензола можно получать синтетическим путем.

Получение из каменного угля. При сухой перегонке каменного угля (при 1000—1200°С) образуется несколько продуктов: коксовый газ, кокс, аммиачная вода и каменноугольная смола (деготь).

Коксовый газ — смесь газообразных продуктов, при пропускании которых через систему поглотителей можно выделить смолу, аммиак и пары легкого масла. Это масло содержит около 60% бензола, толуол и другие углеводороды. В настоящее время до 90% всего получаемого бензола выделяют из легкого масла (остальное — из каменноугольной смолы при ее фракционировании). *Кокс* — твердая пористая масса. Он используется как восстановитель при получении металлов из руд в металлургической промышленности. *Каменноугольная смола* образуется в незначительных количествах (до 3%). Из нее можно выделить около 120 различных химических продуктов, например фенол, нафталин, антрацен, пиридин, тиофен и многие другие. При перегонке каменноугольной смолы выделяют следующие фракции:

а) *легкое масло* (при нагревании до 170°С) — состоит преимущественно из ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.);

б) *среднее масло* (170—230°С) — содержит фенолы, нафталин и пиридиновые основания;

в) *тяжелое масло* (230—270°С). Из этой фракции выделяют крезолы, ксиленолы, нафталин, хинолин;

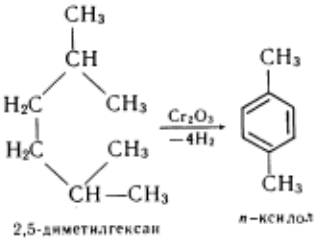
г) *антраценовое масло* (270—340°С) состоит из антрацена, фенантрена и других многоядерных углеводородов.

После отгонки этих фракций остается твердая масса — *пек*. Этот остаток применяется для приготовления лаков (по дереву и металлу) и как пропиточный материал для шпал, деревянных конструкций, для подземных сооружений (фундаментов, свай и др.) для придания им противогнилостных свойств. Используется в качестве кровельного материала.

Получение из нефти. Другим источником получения ароматических углеводородов является нефть. Некоторые нефти содержат до 60% ароматических углеводородов, которые выделяют простой перегонкой или пиролизом, а также каталитическим крекингом.

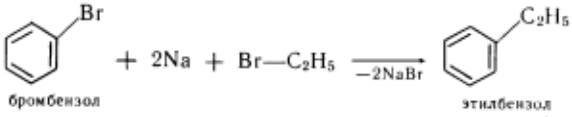
Синтез ароматических углеводородов. Для получения бензола и его гомологов используют следующие способы.

1. Ароматизация парафинов:



2,5-диметилгексан — *п*-ксилол

2. Реакция Вюрца — Фиттига. Эта реакция подобна синтезу Вюрца в алифатическом ряду (см. гл. I, § 3). Она также идет через стадию образования металлорганических соединений, но в данном случае продукты реакции можно сравнительно легко разделить:



бромбензол — этилбензол

3. Дегидрогенизация гидроароматических углеводородов (см. гл. VIII, § 2).

4. Реакция «необратимого катализа» (см. гл. VIII, § 3).

5. Синтез из ацетилена (см. гл. I, § 23).

6. Реакция Фриделя — Крафтса:

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5—C_2H_5}$$

7. Восстановление по Клеменсену:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{[H]} \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5—CH_2—CH_3}$$

8. Синтез из солей ароматических кислот:

$$\underset{\text{бензоат натрия}}{C_6H_5—COONa} + NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

§ 5. Физические свойства

Низшие члены гомологического ряда бензола — чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причем *о*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *п*-изомеры.

Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, как правило, легче воды. Ароматические углеводороды нерастворимы в воде, но хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Основные физические характеристики некоторых ароматических соединений приведены в табл. 15.

В ИК-области ароматические углеводороды характеризуются следующими полосами: 3000 $см^{-1}$ (валентные колебания связей С—Н бензольного кольца), 1600—1500 $см^{-1}$ (скелетные колебания ароматических связей С—С). В УФ-области ароматические углеводороды поглощают в области 180—300 нм.

Таблица 15. **Основные физические свойства некоторых ароматических соединений**

Название	Формула	$t_{пл.}$, °С	$t_{кип.}$, °С	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	+5,5	80,1	0,8790
Толуол	$C_6H_5—CH_3$	−95	110,6	0,8669
Этилбензол	$C_6H_5—C_2H_5$	−94,9	136,2	0,8670
Ксилол (диметилбензол):	$C_6H_4(CH_3)_2$			
орто-		−25,2	144,4	0,8802
мета-		−47,8	139,1	0,8642
пара-		+13,2	138,3	0,8611
Пропилбензол	*н*-$C_3H_7—C_6H_5$	−99,2	159,5	0,8617
Изопропилбензол (кумол)	*изо*-$C_3H_7—C_6H_5$	−96,9	152,5	0,8640
Винилбензол (стирол)	$C_6H_5—CH=CH_2$	−30,6	145,2	0,9090
Фенилацетилен	$C_6H_5—C\equiv CH$	−44,8	142,4	0,9295

§ 6. Химические свойства

Из химических свойств ароматических углеводородов следует отметить реакции замещения, а также некоторые реакции присоединения.

1. Реакция замещения. В основном это реакции электрофильного замещения (S_E). К ним относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, реакции алкилирования и ацилирования (реакция Фриделя — Крафтса) и др.

Механизм реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду имеет много общего с механизмом электрофильного присоединения к этиленовым углеводородам (см. гл. I, § 13). В обоих случаях процесс носит ионный характер и является трехстадийным. Как и у непредельных углеводородов, у ароматического кольца имеются подвижные π-электроны, способные активно взаимодействовать с атакующими электрофильными реагентами.

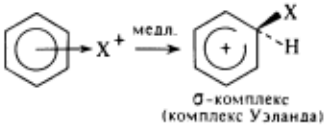
Первой стадией электрофильного замещения является образование *π-комплекса* в результате взаимодействия π-электронной системы бензольного кольца с положительно заряженной частицей:

$$X{-}Y \rightleftharpoons X^+ + Y^-$$

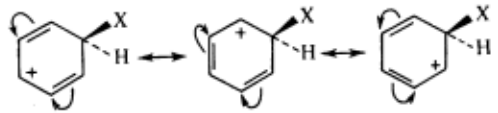


При этом атакующая частица связывается со всеми шестью π-электронами кольца.

Вторая стадия состоит в переходе π-комплекса в *σ-комплекс* (комплекс Уэланда). Это происходит в результате выделения из системы шести π-электронов двух электронов для образования новой ковалентной связи C—X. Оставшиеся четыре π-электрона распределяются между пятью углеродными атомами бензольного кольца:



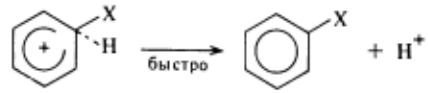
Образовавшийся σ-комплекс можно изобразить иначе, в виде *пентадиенильного катиона,* граничные структуры которого могут быть представлены так:



σ-Комплекс — промежуточное образование, представляющее собой неустойчивый карбкатион, лишенный ароматичности. Шесть

его углеродных атомов находятся в различных валентных состояниях: один — насыщенный, в состоянии sp^3-гибридизации, а пять других — в обычном для бензола втором валентном состоянии (sp^2). Атом X (или группа) и водород при насыщенном атоме углерода расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца.

Это напоминает процесс электрофильного присоединения к олефинам, когда образующийся промежуточный катион тотчас взаимодействует с анионом, давая устойчивый продукт присоединения. σ-Комплекс также стабилизируется, но не путем присоединения аниона, а путем отщепления протона и приобретения ароматической структуры:



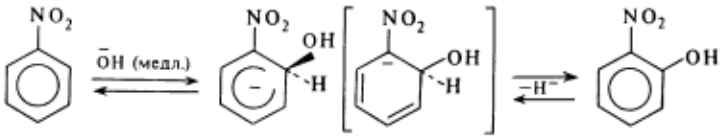
σ-комплекс замещенный бензол

При этом углерод из состояния sp^3 переходит в состояние sp^2-гибридизации. Это третья стадия электрофильного замещения. Именно в быстром отщеплении протона и заключается отличие процесса электрофильного замещения в ароматическом ряду от электрофильного присоединения к олефинам. Как увидим дальше, устойчивость σ-комплекса зависит от природы находящегося в ядре заместителя.

Отщепившийся протон связывается с присутствующим в реакционной среде анионом Y:

$$H^+ + Y^- \rightarrow H{-}Y$$

Для ароматических углеводородов известны реакции замещения, идущие по нуклеофильному (S_N) и радиальному (S_R) механизмам. Однако эти реакции менее характерны для ароматических углеводородов. Протекают они в зависимости от условий. Так, заместители второго рода настолько понижают электронную плотность в кольце, что реакция с нуклеофильными реагентами становится возможной:

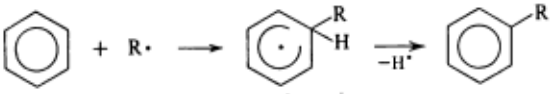


σ-комплекс пентадиенатный анион (σ-комплекс) о-нитрофенол

Чтобы сместить равновесие вправо, в реакционную среду вводят окислитель, способствующий отщеплению гидрид-иона (H^-) и связывающий его сразу же после отщепления. Однако такие реакции идут предпочтительно с замещением неводородных атомов.

Как и при электрофильном замещении, в качестве промежуточного неустойчивого продукта образуется ион — *пентадиенатный анион*, который обладает еще большей неустойчивостью, чем пентадиенильный катион. Вот почему электрофильное замещение в ароматическом ряду более предпочтительно, чем нуклеофильное.

Что касается реакции замещения, идущей по радикальному механизму, то она протекает или при инициировании УФ-светом, или в присутствии специальных инициаторов:



неустойчивый радикал

2. Реакции присоединения. Ароматические соединения с большим трудом вступают в реакции присоединения. Таких реакций немного, но они есть. К ним относятся: гидрирование

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[150°C]{Pd(Ni)} \underset{\text{циклогексан}}{C_6H_{12}}$$

присоединение галогенов

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\substack{\text{гексахлорциклогексан}\\(\text{гексахлоран})}}{C_6H_6Cl_6}$$

присоединение озона

$$C_6H_6 + 3O_3 \rightarrow \underset{\text{триозонид}}{C_6H_6O_9} \xrightarrow[-3H_2O_2]{3H_2O} 3\ \underset{\text{глиоксаль}}{HC(=O)-C(=O)H}$$

Во всех этих реакциях бензол присоединяет сразу три молекулы реагента. Эти реакции характеризуют бензол как непредельное соединение.

§ 7. Отдельные представители

Бензол C_6H_6 — важнейший представитель ароматических углеводородов. Это легкая бесцветная жидкость со специфическим запахом, малорастворима в воде (образует с ней азеотропную смесь). Бензол является сырьем для производства различных химических продуктов: нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и др.

Толуол (*метилбензол*) $C_6H_5—CH_3$ — бесцветная жидкость, легче воды. Используется для производства красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол). Толуол применяется в качестве исходного продукта при получении синтетических моющих средств, капролактама. Является хорошим растворителем.

Ксилолы (*диметилбензолы*) $C_6H_4(CH_3)_2$. Технический ксилол — смесь трех изомеров (*о-*, *м-* и *п-*). Применяется в качестве растворителя. Разделение технического ксилола на индивидуальные изомеры связано с определенными трудностями: их температуры кипения различаются между собой на незначительную величину (см. табл. 15). *о*-Ксилол используется для получения фталевого ангидрида; *п*-ксилол — для синтеза терефталевой кислоты, которая служит исходным сырьем для производства синтетического волокна — *лавсана*.

Этилбензол $C_6H_5—C_2H_5$ — бесцветная жидкость. Используется для получения стирола.

Изопропилбензол (*кумол*) $C_6H_5—CH(CH_3)_2$. Бесцветная жид-

кость. Служит исходным продуктом для одновременного получения фенола и ацетона.

Винилбензол (*стирол*) $C_6H_5—CH=CH_2$ — бесцветная нерастворимая в воде жидкость с приятным запахом. Легко полимеризуется. Используется в основном для получения полимера — полистирола и бутадиенстирольного каучука.

§ 8. Классификация заместителей. Понятие об ориентирующем влиянии заместителей

Как уже говорилось, в незамещенной молекуле бензола π-электронная плотность равномерно распределена между всеми углеродными атомами. Но если в бензольном кольце находится хотя бы один заместитель, то неизбежно нарушение равномерного распределения π-электронной плотности. В результате бензольное кольцо становится частично поляризованным, что и определяет вхождение атакующего реагента в то или иное положение бензольного кольца. Таким образом, реакционная способность углеродных атомов бензольного кольца зависит не только от характера атакующего реагента, но и от природы и положения находящегося в ядре заместителя, который ориентирует вхождение нового заместителя в определенное место бензольного кольца.

Имеется большой экспериментальный материал относительно ориентации в бензольное кольцо входящих заместителей под влиянием различных заместителей, уже находящихся в бензольном ядре. Выведены специальные *правила ориентации,* в основу которых положены теоретические соображения о перераспределении π-электронной плотности в бензольном кольце.

По влиянию на реакционную способность бензольного кольца все заместители делят на две группы.

1. Заместители (ориентанты) первого рода: OH, OR, OCOR, SH, NH_2, NHR, Alk, Hal. Эти заместители смещают электронную плотность в сторону кольца, т. е. обладают электронодонорными свойствами. Облегчая вхождение электрофильных реагентов в бензольное кольцо, они ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения. Такие заместители называются *орто- и пара-ориентантами.* Они активируют бензольное кольцо (за исключением галогенов, у которых $-I > +C$). При действии нуклеофильных реагентов реакция замещения идет с трудом, а реагент становится в мета-положение.

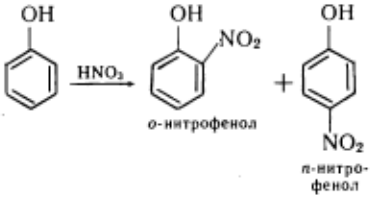
2. Заместители (ориентанты) второго рода: NO_2, SO_3H, C≡N, , COR, COOH, COOR, CCl_3. Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т. е. обладают электроноакцепторными свойствами. Они дезактивируют бензольное кольцо, затрудняя вхождение электрофильных реагентов и ориентируя вновь входящий заместитель в мета-положение (*мета-*

ориентанты). В то же время заместители второго рода облегчают реакции с нуклеофильными реагентами, способствуя в этом случае *орто-* и *пара-ориентации*.

Таким образом, замещение атомов водорода в бензоле происходит по определенным правилам с учетом природы заместителя (если их несколько, то и их положения) и атакующего реагента.

Приведем примеры таких реакций:

1. Заместитель первого рода, реагент — электрофильный:

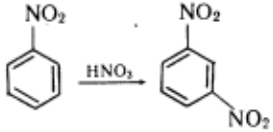


о-нитрофенол

п-нитрофенол

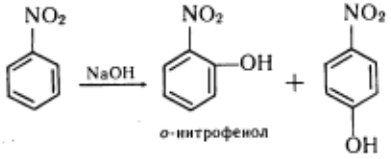
2. Заместитель первого рода, реагент — нуклеофильный. Должен образовываться продукт с *м*-ориентацией второго заместителя. Однако такие реакции протекают с трудом (затрудняющее действие заместителя).

3. Заместитель второго ряда, реагент — электрофильный:



м-динитробензол

4. Заместитель второго рода, реагент — нуклеофильный:



о-нитрофенол

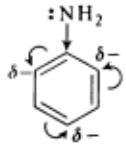
п-нитрофенол

Заместители можно расположить по силе их ориентирующего действия в ряды (Голлеман):

заместители I рода: $NH_2 > OH > OR > NHCOCH_3 > OCOCH_3 > I > Br > Cl > F$

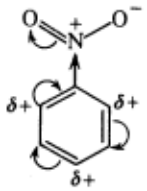
заместители II рода: $NO_2 > COOH > SO_3H$

Чем можно объяснить различное направляющее действие этих заместителей? При взаимодействии заместителя с бензольным кольцом проявляются два эффекта: *индуктивный* (I) и *эффект сопряжения* (*С*). Например, в молекуле анилина π-электронная плотность под влиянием электронодонорной группы (NH_2 — заместитель I рода) перераспределена следующим образом:



В результате сопряжения неподеленная пара электронов атома азота вступает во взаимодействие с делокализованными π-электронами бензольного кольца и смещается в его сторону. При этом $+I$-эффект также изменяет электронную плотность в ядре в результате поляризации σ-связи N—C. Все это приводит к тому, что преимущественно в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца повышается электронная плотность.

При введении в бензольное кольцо заместителей II рода (например, нитрогруппы $—NO_2$) электронная плотность в системе смещается в обратном направлении — в сторону заместителя. В этом случае два эффекта ($—I$ и $—C$) действуют в одном направлении:

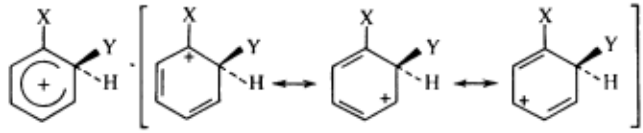


Поэтому электронная плотность в бензольном кольце, наоборот, уменьшается преимущественно в *о*- и *п*-положениях.

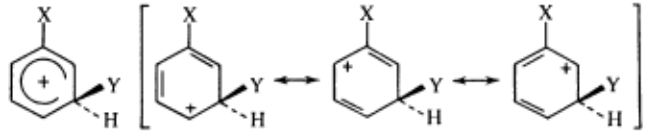
Ясно, что электрофильные реагенты будут стремиться атаковать *о*- и *п*-положения в анилине и *м*-положение в нитробензоле.

Направление заместителей при замещении в бензольном кольце (в зависимости от природы заместителя, уже находящегося в цикле) связывают с энергетической устойчивостью образующегося при реакции электрофильного замещения σ-комплекса.

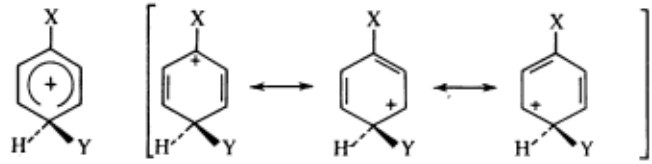
При взаимодействии монозамещенного бензола с электрофильным реагентом возможно образование следующих граничных структур σ-комплекса:



о-замещение



м-замещение



n-замещение граничные структуры

Если заместитель X обладает $+I$ или $+C$-эффектом (заместитель I рода), то ориентация нового заместителя (Y) в *о*- и *п*-положения будет выгодной, так как при этом создаются условия для частичной компенсации положительного заряда комплекса за счет электронного влияния заместителя X (путем сопряжения, см. граничные структуры). Другими словами, σ-комплекс в этом случае будет более стабильным.

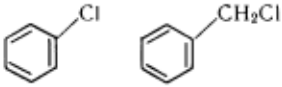
Если заместитель Y в σ-комплексе находится в *м*-положении, то заместитель X не участвует в компенсации положительного заряда (сопряжение отсутствует).

В случае заместителя второго рода ($-I$- или $-C$-эффекты) наиболее выгодной структурой будет такая, когда заместитель Y расположен в *м*-положении. Тогда из-за отсутствия сопряжения становится невозможной дополнительная «откачка» электронной плотности в сторону заместителя X, т. е. не происходит увеличения положительного заряда в σ-комплексе.

В тех случаях, когда заместитель проявляет одновременно $-I$- и $+C$-эффекты (например, галогены), замещение идет преимущественно в *о* и *п*-положения, так как решающее влияние оказывает *С*-эффект.

§ 9. Галогенопроизводные ароматических углеводородов

Галогенопроизводные ароматических углеводородов — это вещества, содержащие в молекуле один или несколько атомов галогена, связанных или непосредственно с ароматическим ядром, или находящихся в боковой цепи:

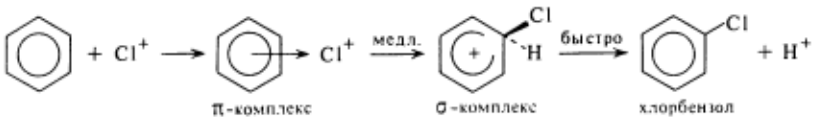


хлорбензол хлористый бензил

Получение. В зависимости от условий проведения реакции галогенирования могут получаться галогенопроизводные с галогеном в ядре или в боковой цепи. Если реакцию проводить в присутствии катализаторов ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$), то образуются производные с галогеном в ароматическом ядре. Роль катализаторов заключается в поляризации молекулы галогена с образованием положительно заряженного центра, который электрофильно атакует бензольное ядро:

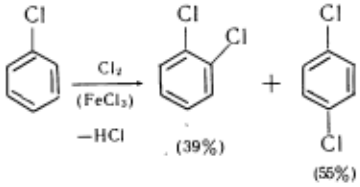
$$FeCl_3 + Cl_2 \rightarrow \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl} \ldots FeCl_3 \text{ или } Cl^+ + FeCl_4^-$$

Реакция галогенирования идет по механизму:

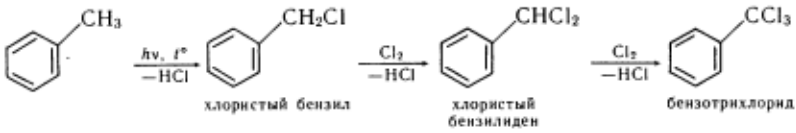


$$FeCl_4^- + H^+ \longrightarrow HCl + FeCl_3$$

Галоген относится к заместителям I рода, и поэтому при дальнейшем галогенировании бензола второй атом галогена вступает преимущественно в *n*-положение:



При введении галогена в боковую цепь необходимо нагревание. Реакцию проводят на свету в отсутствие катализаторов. Реакция идет по радикальному механизму:



Фторпроизводные обычно получают косвенным путем. Это связано с высокой активностью фтора. Например, с этой целью можно использовать диазосоединения (Шиманн):

$$[C_6H_5N_2]^+BF_4^- \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

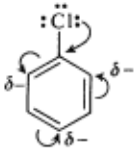
Физические свойства. Галогенопроизводные ароматического ряда — тяжелые жидкости или кристаллические вещества. Если галоген находится в ядре, то такие производные имеют слабый «ароматический» запах. Резкий, раздражающий запах имеют галогенопроизводные с галогеном в боковой цепи. Все эти соединения не растворяются в воде. Температуры кипения повышаются при переходе от фторк иодпроизводным.

Химические свойства. Ароматические галогенопроизводные с галогеном в ядре — довольно пассивные вещества по сравнению с галогенопроизводными алифатического ряда. Они с большим трудом вступают в реакции нуклеофильного замещения. Для проведения реакций галогенарилов с едкими щелочами необходимы жесткие условия (высокая температура и давление):

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[\text{давление}]{300-350^\circ} \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + NaCl$$

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[Cu]{180-200^\circ C} \underset{\text{анилин}}{C_6H_5{-}NH_2} + NH_4Cl$$

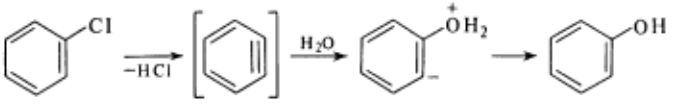
Такая низкая активность атома галогена в галогенарилах объясняется частичной двоесвязанностью его с бензольным ядром:



хлорбензол

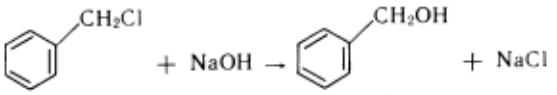
Это напоминает поведение галогенопроизводных ненасыщенных углеводородов, у которых атом галогена находится при углеродном атоме, имеющем двойную связь, например у хлористого винила $CH_2{=}CH{-}Cl$.

Механизм реакции нуклеофильного замещения галогена в ароматическом ряду имеет свои особенности. Возможно, что при действии сильных нуклеофильных реагентов происходит вначале отщепление галогеноводорода с образованием очень активного промежуточного продукта — *дегидробензола (бензина)*, который сразу же реагирует с нуклеофильным реагентом:



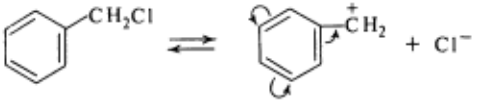
дегидробензол фенол

Если же галоген находится в боковой цепи, то он довольно легко вступает в реакции нуклеофильного замещения:



бензиловый спирт

Подвижность такого галогена объясняется высокой устойчивостью катиона, который возникает при отщеплении галогена:



Ароматические галогенопроизводные, подобно галогенопроизводным алифатического ряда, образуют металлорганические соединения:

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} C_6H_5MgBr$$

Реакции электрофильного замещения (галогенирования, нитрования и сульфирования) протекают труднее, чем с незамещенным бензолом, так как атомы галогена, обладая отрицательным индуктивным эффектом, уменьшают электронную плотность в бензольном ядре.

Отдельные представители. *Хлорбензол* C_6H_5Cl — бесцветная жидкость с $t_{кип} = 132°C$. В промышленности получается хлорированием бензола в присутствии катализатора ($FeCl_3$). Несмотря на

незначительную подвижность атома хлора, хлорбензол широко используется для синтеза различных органических веществ (фенола, красителей и др.).

Хлористый бензил $C_6H_5CH_2Cl$ — жидкость с резким запахом, $t_{кип} = 179°C$. В отличие от хлорбензола имеет очень подвижный атом хлора, легко замещающийся на другие атомы и группы. Применяется в качестве промежуточного продукта при производстве бензилового спирта и сложных эфиров бензойной кислоты.

§ 10. Нитросоединения ароматического ряда

Нитросоединениями ароматических углеводородов называются производные бензола, которые содержат одну или несколько нитрогрупп. Нитрогруппа может быть связана с бензольным ядром или может находиться в боковой цепи.

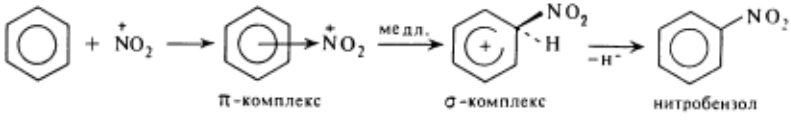
Напомним, что нитрогруппа содержит семиполярную связь:



Получение. Ароматические нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают нитрированием ароматических углеводородов нитрующей смесью, которая представляет собой смесь азотной и серной кислот. При взаимодействии этих кислот образуется *ион нитрония* $\overset{+}{N}O_2$, который является нитрующим агентом:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{N}O_2 + \overset{+}{H_3}O + 2HSO_4^-$$

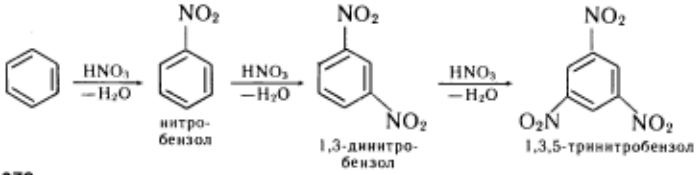
Ион нитрония затем атакует бензольное кольцо:



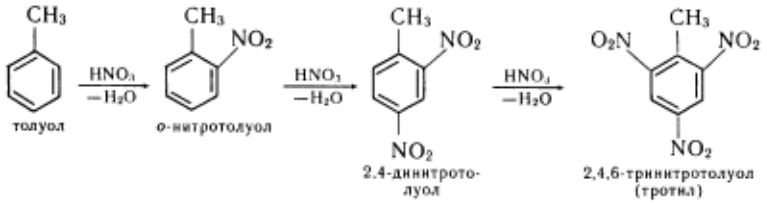
$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

Серная кислота в этой реакции, являясь катализатором, способствует образованию иона нитрония. С этой целью обычно применяют 90%-ную серную кислоту.

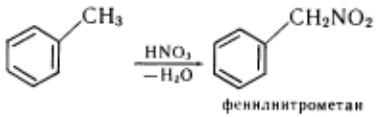
Присутствие нитрогруппы уменьшает скорость дальнейшего нитрования. Однако в довольно жестких условиях можно ввести вторую и даже третью нитрогруппы, которые располагаются в *м*-положениях относительно друг друга:



Заместители I рода способствуют реакции нитрования, а заместители II рода затрудняют. Так, толуол нитруется в 24 раза быстрее, чем бензол:



Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи получаются теми же методами, что и нитросоединения жирного ряда (реакция Коновалова):



Как известно, в этом случае нитрующим агентом является радикалоподобный диоксид азота (А. И. Титов):

$$Ar—CH_3 + NO_2\cdot \rightarrow Ar—CH_2\cdot + HNO_2 \quad Ar—CH_2\cdot + NO_2\cdot \rightarrow Ar—CH_2NO_2$$

Физические свойства. Мононитросоединения ароматического ряда — жидкие или твердые вещества, имеющие запах горького миндаля, ядовиты, особенно нитробензол. Не растворяются в воде. Хорошие растворители.

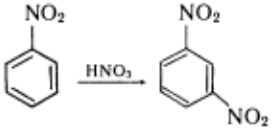
Химические свойства. Химические свойства ароматических нитросоединений определяются нитрогруппой и бензольным кольцом, которые влияют друг на друга. Для них характерны реакции восстановления и замещения.

1. Восстановление:

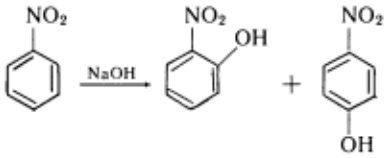
$$C_6H_5—NO_2 + 6H \rightarrow \underset{\text{анилин}}{C_6H_5—NH_2} + 2H_2O$$

Эта реакция была открыта Н. Н. Зининым в 1842 г.

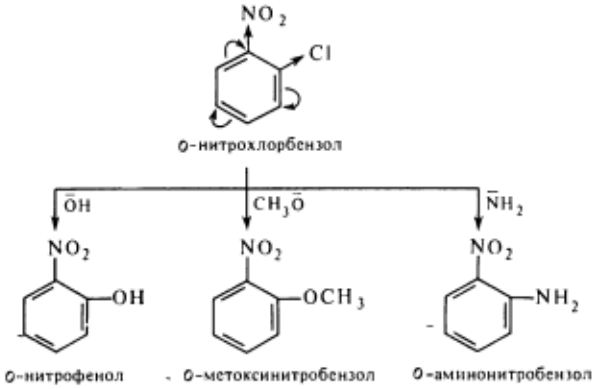
2. Замещение. а) В реакциях электрофильного замещения нитрогруппа затрудняет вступление нового заместителя в ядро (ориентация в *м*-положение):



б) В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа способствует вступлению нового заместителя в ядро (ориентация в *о*- и *п*-положения):



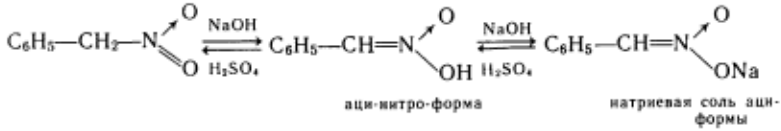
Если в бензольном кольце в *о-* или *п*-положении к нитрогруппе находится атом галогена, то он приобретает высокую подвижность и может легко замещаться на нуклеофильные агенты:



Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи при восстановлении образуют амины:

$$C_6H_5—CH_2NO_2 \xrightarrow{[H]} \underset{\text{бензиламин}}{C_6N_5—CH_2—NH_2}$$

Со щелочами такие нитросоединения (подобно алифатическим нитросоединениям) могут давать соли аци-нитро-формы:



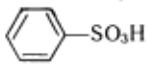
Эта реакция служит отличием нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи от нитросоединений с нитрогруппой в ядре.

Отдельные представители. *Нитробензол* $C_6H_5—NO_2$ — бледно-желтая маслянистая жидкость с $t_{кип} = 210{,}9°C$. Имеет запах горького миндаля. Ядовит. Нерастворим в воде. Применяется при производстве анилина и бензидина.

2,4,6-Тринитротолуол (тротил) $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$ — желтые кристаллы с $t_{пл} = 80{,}6°C$. Используется как сильное взрывчатое вещество бризантного действия. Взрывает только от детонации.

§ 11. Сульфопроизводные ароматического ряда

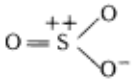
Сульфопроизводными ароматического ряда называются соединения, содержащие сульфогруппу, связанную с ароматическим ядром:



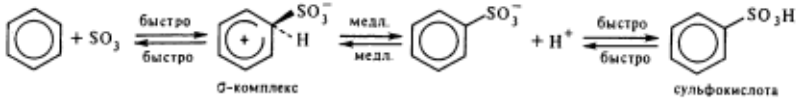
Сульфопроизводные углеводородов также называют *сульфокислотами.*

Получение. Сульфирование обычно проводят избытком концентрированной (94—96%) серной кислоты при нагревании (120—160°С), а также олеумом и SO_3. Сульфирование — типичная реакция электрофильного замещения.

Рассмотрим реакцию сульфирования, в которой сульфирующим агентом является серный ангидрид. В молекуле SO_3 электронная плотность распределена таким образом, что атом серы приобретает частичный положительный заряд:



Обладая свойствами сильного электрофила, атом серы атакует π-электронную систему ароматического кольца:

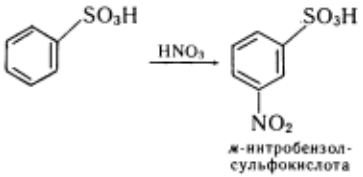


Если же для сульфирования применяют концентрированную серную кислоту, то активным электрофильным агентом, атакующим ароматическое кольцо, будет бисульфониевый ион $\overset{+}{S}O_3H$, образующийся по схеме

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H_3SO_4^+ \rightleftarrows HSO_4^- + \overset{+}{S}O_3H + H_2O$$

При сульфировании гомологов бензола сульфогруппа становится в *о*- или *п*-положение. Если ароматические углеводороды сульфировать дымящей серной кислотой при нагревании и в присутствии катализаторов, то можно получить ди- и трисульфокислоты.

При электрофильном замещении сульфогруппа ориентирует новый заместитель в *м*-положение:



Физические свойства. Сульфокислоты ароматического ряда — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Они очень гигроскопичны и расплываются на воздухе.

Химические свойства. Ароматические сульфокислоты — довольно сильные кислоты (для бензосульфокислоты $pK_a \approx 0{,}4$). Из химических свойств следует указать следующие.

1. Образование солей:

$$C_6H_5—SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5—SO_3Na + H_2O$$

2. Образование сульфохлоридов:

$$C_6H_5—SO_2OH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5—SO_2Cl + POCl_3 + HCl$$

$$C_6H_6 + 2HOSO_2Cl \rightarrow C_6H_5—SO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

хлорсульфоновая кислота

3. Реакции гидролиза:

$$C_6H_5—SO_3H + H_2O \rightleftarrows C_6H_6 + H_2SO_4$$

4. Реакция щелочного плавления:

$$C_6H_5—SO_3Na + 2NaOH \xrightarrow{320°C} C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

(80—85%) феноляят натрия

Отдельные представители. *Бензолсульфокислота* $C_6H_5—SO_3H$ — кристаллический продукт. Хорошо растворяется в воде и спирте, плохо — в бензоле. Безводная бензолсульфокислота плавится при 171—172°С. Широко используется ее натриевая соль: при сплавлении с едким натром образуются фенолы. Бензолсульфокислота применяется в качестве отвердителя при получении некоторых полимеров. Ее добавляют в сырьевую смесь для бетонных изделий с целью улучшения их физико-химических свойств.

Бензолсульфохлорид $C_6H_5—SO_2Cl$ — тяжелая жидкость ($t_{пл} = 14{,}5°C$, $t_{кип} = 251{,}5°C$). Применяется для получения различных органических соединений, в том числе и лекарственных препаратов.

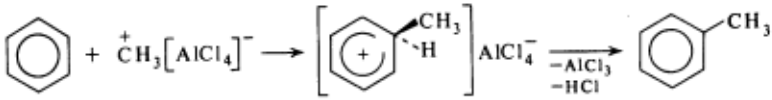
§ 12. Алкильные и ацильные производные ароматических углеводородов

При алкилировании и ацилировании ароматических углеводородов получаются соответственно их *алкильные* и *ацильные* производные.

Реакции алкилирования и ацилирования ароматических углеводородов, которые относятся также к реакциям электрофильного замещения, называются *реакциями Фриделя — Крафтса.*

Алкильные производные ароматических углеводородов получаются обычно при действии галогеналкилов на бензол в присутствии катализатора $AlCl_3$. Эта реакция имеет много общего с реакциями галогенирования. Роль катализатора заключается в образовании положительно заряженного катиона, который электрофильно атакует бензольное кольцо:

$$CH_3Cl + AlCl_3 \rightleftarrows \overset{+}{C}H_3[AlCl_4]^- \text{ или } \overset{\delta+}{C}H_3—\overset{\delta-}{Cl}\cdots AlCl_3$$



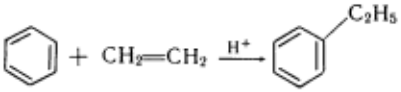
σ-комплекс толуол

В качестве алкилирующих агентов вместо галогеналкилов можно применять также непредельные углеводороды и спирты. В этом случае в качестве катализатора используют минеральные кислоты, которые переводят алкены или спирты в соответствующие карбкатионы:

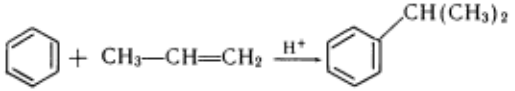
$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightleftarrows CH_3{-}\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_3OH + H^+ \rightleftarrows CH_3\overset{+}{O}H_2 \rightleftarrows \overset{+}{C}H_3 + H_2O$$

Таким способом получают, например, этилбензол и изопропилбензол (кумол):

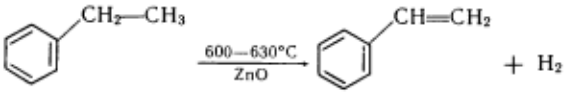


этилбензол



кумол

Этилбензол — основное сырье для получения стирола:

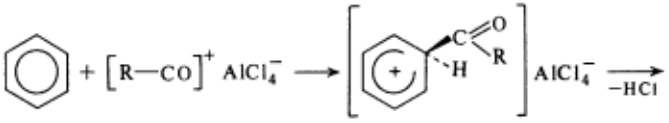


стирол

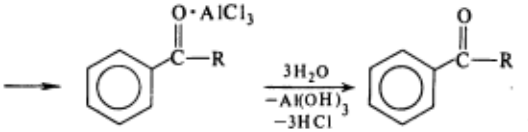
Стирол применяют в производстве синтетических каучуков и пластмасс, используют в качестве добавки в сырьевую строительную смесь при изготовлении ячеистого бетона для повышения его прочности и гидрофобности. Изделиям из бетона и железобетона можно придать водонепроницаемость и морозостойкость, если их после сушки насытить стиролом, а затем при повышенной температуре перевести его в полистирол.

В результате реакции ацилирования образуются ацильные производные бензола и его гомологов. В качестве ацилирующих агентов используют ангидриды или галогенангидриды кислот, а в качестве катализатора $AlCl_3$.

В присутствии катализатора ангидриды и хлорангидриды кислот образуют комплекс $[R{-}CO]^+AlCl_4^-$, который затем взаимодействует с бензолом:



σ-комплекс



§ 13. Ароматические амины и их производные

Ароматические амины — соединения, в молекулах которых аминогруппа $-NH_2$ *связана непосредственно с ароматическим ядром.*

Если в молекуле амина с азотом связаны одновременно и ароматические, и алифатические радикалы, то такие амины называются *жирно-ароматическими.*

Ароматические амины, как и амины алифатического ряда, могут быть первичными (I), вторичными (II) и третичными (III):

$Ar—NH_2$ $(Ar)_2NH$ $(Ar)_3N$

I II III

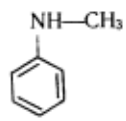
Соединения, содержащие в молекуле две аминогруппы, называются *диаминами.*

Номенклатура и изомерия. Для названия ароматических аминов обычно используют тривиальную номенклатуру, например $C_6H_5NH_2$ — анилин (от порт. anil — «индиго»), $C_6H_5NHCH_3$ — N-метиланилин, $CH_3C_6H_4NH_2$ — толуидин. По систематической номенклатуре названия аминов образуют из названий радикалов с добавлением окончания **-амин** или приставки **амино-** и названия соответствующего углеводорода:

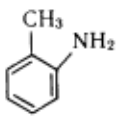
$C_6H_5—NH_2$ $CH_3C_6H_4—NH_2$

фенилами́н, или аминобензол — толуена́мин, или аминотолуол

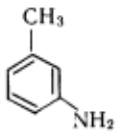
N-Метиланилину соответствуют три изомерных соединения, производные толуолов — *толуидины:*



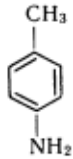
N-метиланилин



о-толуидин

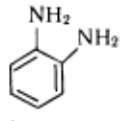


м-толуидин

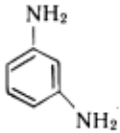


п-толуидин

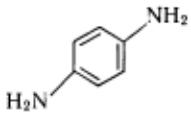
Соединения с двумя аминогруппами — *фенилендиамины* — известны в трех изомерных формах:



о-фенилендиамин



м-фенилендиамин

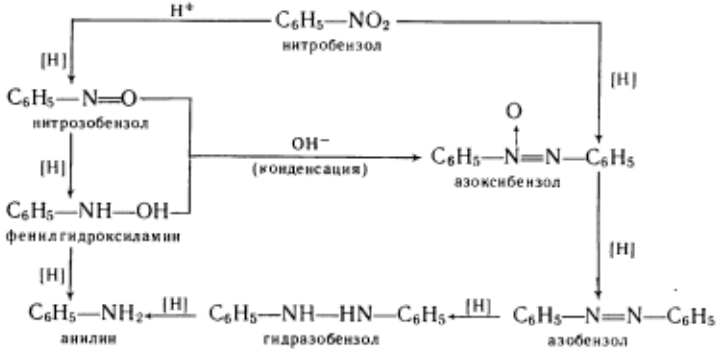


п-фенилендиамин

Получение. Анилин — *первичный* ароматический амин — получают восстановлением нитробензола (реакция Н. Н. Зинина). В зависимости от условий восстановления образуются различные промежуточные продукты. При этом существенное влияние оказывает

pH среды. При восстановлении в кислой среде нитробензол вначале превращается в *нитрозобензол*, а затем — в *фенилгидроксиламин*, который при дальнейшем восстановлении переходит в *анилин*. При восстановлении нитробензола в щелочной среде сначала образуются нитрозобензол и фенилгидроксиламин, которые в результате последующей конденсации (катализатор — щелочь) переходят в *азоксибензол*, а затем в *азобензол* и *гидразобензол*. При дальнейшем восстановлении гидрозобензол переходит в анилин.

Все сказанное можно изобразить в виде схемы:



Любой из этих промежуточных продуктов можно получить восстановлением нитробензола, подобрав для этого соответствующий восстановитель. Конечным продуктом восстановления и в кислой, и в щелочной среде является анилин.

Для восстановления ароматических нитросоединений в кислой среде чаще всего применяют соляную кислоту и металлы. В качестве восстановителей в щелочной среде используют сульфид аммония и цинк, а также сульфид натрия.

Одним из основных и распространенных методов синтеза анилина является восстановление нитробензола чугунными стружками в присутствии электролита ($FeCl_2$):

$$4C_6H_5—NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{90—95°C} 4C_6H_5—NH_2 + 3Fe_3O_4$$

$FeCl_2$ образуется при протравливании чугунных стружек соляной кислотой:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

Анилин можно также получать из ароматических галогенопроизводных и аммиака:

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[Cu_2O]{\text{давл.; } t} C_6H_5—NH_2 + NH_4Cl$$

Эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения. Она протекает при довольно жестких условиях: высокое давление и температура, а также катализатор — медь или ее соединения.

Вторичные ароматические амины и жирно-ароматические амины, строение которых можно выразить общими формулами Ar_2NH и Ar—NH—Alk, получают:

а) нагреванием первичных ароматических аминов с их солями:

$$C_6H_5—NH_2 + C_6H_5—NH_2 \cdot HCl \rightarrow \underset{\text{дифениламин}}{C_6H_5—NH—C_6H_5} + NH_4Cl$$

б) алкилированием первичных ароматических аминов с помощью спиртов или галогенопроизводных:

$$C_6H_5—NH_2 \cdot HCl + CH_3OH \rightarrow \underset{\text{солянокислый метиланилин}}{[C_6H_5—NH_2—CH_3]^+Cl^-} + H_2O$$

Третичные ароматические и жирно-ароматические амины (Ar_3N, Ar_2N — Alk, $ArN\ Alk_2$) часто получают алкилированием или арилированием первичных или вторичных ароматических аминов:

$$C_6H_5—NH_2 + 2CH_3OH \rightarrow \underset{\text{диметиланилин}}{C_6H_5—N(CH_3)_2} + 2H_2O$$

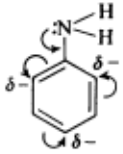
Физические свойства. Ароматические амины — токсичные жидкости или твердые вещества. Частично растворимы в воде (насыщенный водный раствор анилина при 20°С содержит 3,4% этого вещества). С увеличением числа аминогрупп растворимость повышается.

Химические свойства. Свойства ароматических аминов определяются присутствием аминогруппы, связанной с ароматическим ядром. Если аминогруппа находится в боковой цепи, то такие амины обладают обычными свойствами алифатических аминов. Рассмотрим основные химические свойства ароматических аминов на примере анилина.

1. Анилин, обладая основными свойствами, образует с кислотами соли, например:

$$C_6H_5—NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5—NH_3]^+Cl^-$$

Однако ароматические амины обладают меньшей основностью, чем алифатические. Это обусловлено сопряжением свободной электронной пары атома азота с π-электронной системой бензольного кольца:



анилин

Такое сопряжение понижает способность свободной пары связывать протон при взаимодействии анилина с кислотами. Расположив амины по мере ослабления основности, получим следующий ряд:

$$Alk—NH_2 > NH_3 > C_6H_5N(Alk)_2 > C_6H_5NHAlk > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N$$

Таким образом, чем больше атомов водорода в молекуле аммиака замещено на бензольные кольца, тем ниже основность образовавшихся ароматических аминов. Например, трифениламин почти совсем не обладает основными свойствами.

2. Ароматические амины, как и амины жирного ряда, вступают в реакции алкилирования и ацилирования. В первом случае образуются алкильные, а во втором — ацильные производные:

$$C_6H_5—NH_2 + CH_3—I \rightarrow C_6H_5—NH—CH_3 \cdot HI$$

иодистоводородный метиланилин

$$C_6H_5—NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5—NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

ацетанилид

Ацильные производные анилина называются *анилидами*.

3. Ароматические амины, в зависимости от того, являются ли они первичными, вторичными или третичными, по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой. Первичные амины при этом образуют фенолы:

$$C_6H_5—NH_2 \xrightarrow{HO—NO} C_6H_5OH + N_2 + H_2O$$

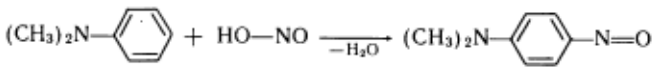
Как известно, алифатические амины в этих условиях образуют спирты.

Вторичные амины, подобно алифатическим аминам, с азотистой кислотой дают нитрозоамины:

$$C_6H_5—NH—CH_3 + HO—NO \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5—\underset{\displaystyle N=O}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}$$

N-нитрозометиланилин

Взаимодействие третичных аминов с азотистой кислотой приводит к получению *п*-нитрозосоединений с нитрозогруппой в ядре:



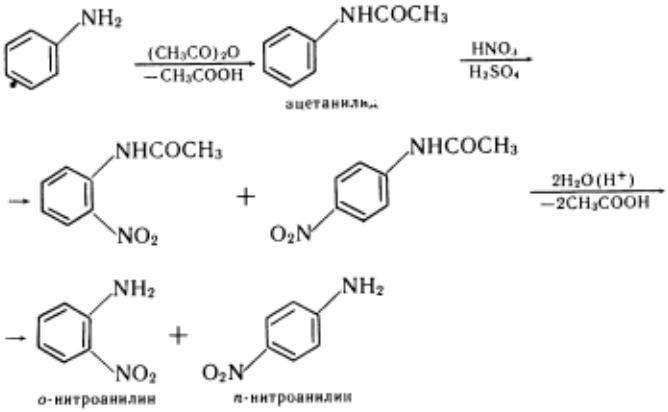
п-нитрозодиметиланилин

Алифатические третичные амины с азотистой кислотой, как известно, не взаимодействуют.

4. Ароматические амины в отличие от аминов алифатического ряда, легко окисляются. Например, хромовая смесь превращает анилин в «черный анилин» — краситель черного цвета, который применяется в технике. Так, «пигмент глубоко-черный» — продукт окисления анилина, используется для окраски полимеров.

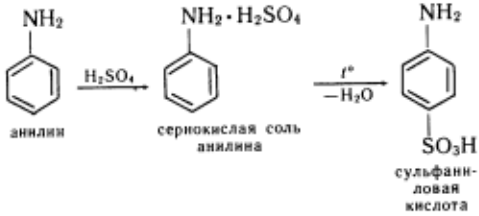
5. Ароматические амины легко вступают в реакции электрофильного замещения. Однако аминогруппа, являясь заместителем первого рода, оказывает настолько сильное активирующее влияние на бензольное ядро, что при некоторых реакциях электрофильного замещения, например при нитровании, может произойти «окисле-

ние» молекулы анилина. Поэтому аминогруппу перед нитрованием предварительно «защищают» ацилированием:

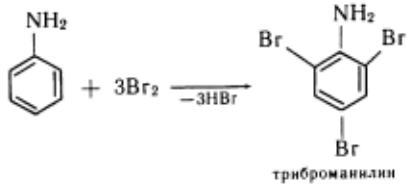


При этом образуются главным образом *п*-изомеры.

6. При действии на анилин серной кислотой образуется сернокислая соль анилина, которая в среде *о*-дихлорбензола при 175—180°С перегруппировывается в сульфаниловую кислоту. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется в виде азеотропной смеси с *о*-дихлорбензолом:



7. Реакция галогенирования ароматических аминов протекает настолько легко, что даже действие бромной или хлорной воды на анилин приводит к образованию 2,4,6-трибром- или трихлоранилина:



При галогенировании свободными галогенами для получения моногалогенозамещенного анилина необходима предварительная «защита» аминогруппы.

Отдельные представители. *Анилин (фениламин)* $C_6H_5—NH_2$ — бесцветная жидкость, быстро темнеющая при хранении в результате

окисления; $t_{кип} = 184{,}4°C$. Для очистки анилина используют метод перегонки с водяным паром.

Анилин — ценный химический продукт. Он применяется в производстве анилиновых красителей, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации и антиоксидантов.

N,N-Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$ — жидкость с $t_{кип} = 194°C$. Используется в производстве красителей и взрывчатых веществ.

Толуидины (толуенамины) $C_6H_4(CH_3)NH_2$ — изомеры. *п*-Толуидин — кристаллическое вещество; $t_{пл}$=45°C. Остальные изомеры — жидкости. Применяются в производстве красителей.

Сульфаниловая кислота $H_2N—C_6H_4—SO_3H$ — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 290°C$ (с разложением). Представляет собой внутреннюю соль $H_3\overset{+}{N}—C_6H_4—S\overset{-}{O}_3$ за счет взаимовлияния двух групп — аминогруппы (свойства основания) и сульфогруппы (свойства кислоты); $pK_a = 3{,}2$.

Сульфаниловая кислота широко используется в анилинокрасочной промышленности и в медицине (для получения *сульфамидных препаратов* — стрептоцида, норсульфазола, сульфадимезина, этазола и др.). Может применяться в качестве ускорителя твердения бетона.

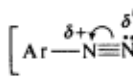
ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

§ 14. Ароматические диазосоединения

Ароматические диазосоединения — это вещества с общей формулой ArN_2X, *в молекулах которых содержится группа из двух атомов азота — азогруппа* (—N=N—), *связанная одновременно с ароматическим радикалом* Ar *и остатком сильной кислоты (чаще с галогеном) или с гидроксилом.*

Важнейшими представителями ароматических диазосоединений являются соли диазония. Примером таких солей может быть *хлорид фенилдиазония:* $[C_6H_5—N_2]^+Cl^-$.

Диазокатион таких солей имеет следующее строение:



Положительный заряд в нем распределен на обоих атомах азота, но ближайший к ароматическому ядру имеет бóльший заряд, чем крайний ($\delta+ > \delta'+$).

Получение. Соли диазония образуются при действии азотистой кислоты на соли анилина:

$$C_6H_5—NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5—N_2]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

Эта реакция известна как *реакция диазотирования.* Она открыта П. Гриссом в 1858 г. Реакцию диазотирования проводят при темпе-

ратуре от 0 до —5°С (не выше) при перемешивании. Вместо неустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты применяют ее соль и сильную минеральную кислоту (чаще соляную). Эта реакция ускоряется в присутствии электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре.

Соли диазония обычно не выделяют в твердом виде, так как они чрезвычайно взрывчаты. Обычно используют их водные растворы.

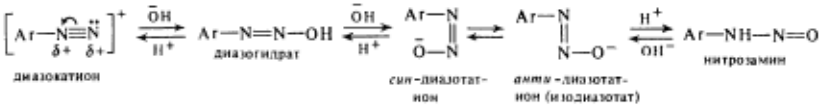
Механизм реакций диазотирования можно представить следующим образом. В водном растворе азотистая кислота в сильнокислой среде образует несколько диазотирующих агентов: протонированную азотистую кислоту ($H_2\overset{+}{N}O_2$), оксид азота (III) (N_2O_3) и др. При взаимодействии с анилином любой из них может образовать первичный ароматический нитрозамин:

$$C_6H_5{-}NH_2 + H_2\overset{+}{N}O_2 \rightarrow \underset{\text{нитрозамин}}{C_6H_5{-}NH{-}N{=}O} + \overset{+}{H_3}O$$

Нитрозамин превращается затем в свою таутомерную форму — *диазогидрат*, который при действии кислоты переходит в соль диазония:

$$C_6H_5{-}NH{-}N{=}O \rightleftarrows \underset{\text{диазогидрат}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}OH} \overset{HCl}{\rightleftarrows} \underset{\text{соль диазония}}{[C_6H_5N_2]^+\,Cl^-} + H_2O$$

В водном растворе существует несколько изомерных форм диазосоединений, которые находятся между собой в сложном кислотно-основном и таутомерном равновесии:



Предпочтительное существование каждой из этих форм определяется pH среды.

Диазогидрат в свободном состоянии не выделен. В водных растворах он проявляет амфотерные свойства:

$$\underset{\text{диазогидрат}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}OH} \begin{cases} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{соль диазония}}{[C_6H_5{-}N{=}N]^+Cl^-} + H_2O \\ \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{диазотат натрия}}{[C_6H_5{-}N{=}N{-}O]^-Na^+} + H_2O \end{cases}$$

Диазоанион (диазотат-ион) существует в виде двух пространственных изомеров (*син-* и *анти*-форм).

Химические свойства. Ароматические диазосоединения — весьма реакционноспособны. Их химические превращения можно разделить на два типа:

I. Реакции, протекающие с выделением азота.

1. Реакция разложения солей диазония (образование фенолов):

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + H_2O \xrightarrow{100°C} \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + N_2 + HCl$$

2. Реакция Гаттермана — Зандмейера. Эта реакция позволяет замещать диазогруппу на галогены, CN, SCN, NO_2 и другие группы в присутствии катализаторов (солей одновалентной меди) в солянокислом растворе:

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KSCN} C_6H_5SCN + KCl + N_2$$

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KI} C_6H_5I + KCl + N_2$$

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{KCN} C_6H_5{-}CN + KCl + N_2$$

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KSH} C_6H_5{-}SH + KCl + N_2$$

3. Реакция А. Н. Несмеянова. С помощью этой реакции можно получить металлорганические соединения многих металлов:

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5{-}Hg{-}Cl + Cu_2Cl_2 + N_2$$

двойная соль диазония

4. Реакция Меервейна. Соли диазония способны взаимодействовать с соединениями, содержащими сопряженные двойные связи:

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + CH_2{=}CH{-}COOH \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + N_2$$

акриловая кислота

II. Реакции, идущие без выделения азота. 1. Образование фенилгидразина (восстановление солей диазония):

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{4H} C_6H_5{-}NH{-}NH_2 \cdot HCl$$

солянокислый фенилгидразин

Так в промышленности получают фенилгидразин. В качестве восстановителя применяют $SnCl_2$ в HCl или смесь сульфита и гидросульфита натрия.

2. Реакция азосочетания. Эта реакция имеет большое практическое значение. Она позволяет получать *азокрасители* — представители одного из крупнейших по численности классов красителей. Соли диазония легко взаимодействуют с фенолами в слабощелочном растворе и с ароматическими аминами — в слабокислом:

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + C_6H_5{-}OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + NaCl + H_2O$$

фенол — *п*-оксиазобензол

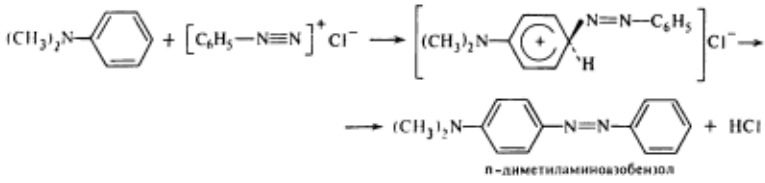
$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + C_6H_5{-}N(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl$$

диметиланилин — *п*-диметиламиноазобензол

Сочетание всегда идет в *п*-положении, а если оно занято, то в *о*-положении.

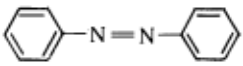
Азосочетание относится к реакциям электрофильного замещения.

Диазокатион — самый сильный электрофильный реагент:



§ 15. Азосоединения и азокрасители

Вещества, образующиеся по реакции азосочетания, относятся к классу ароматических азосоединений. *Азосоединения — органические вещества, в молекулах которых содержится азогруппа* —N=N—, *связанная с двумя ароматическими радикалами.* Простейшим представителем ароматических азосоединений является *азобензол*, являющийся основной группировкой *азокрасителей:*



Азобензол — окрашенное в оранжевый цвет соединение. Его окраска связана с тем, что в состав молекулы азобензола входит азогруппа, которая способна поглощать свет в видимой области спектра. Однако сам азобензол не является красителем.



Рис. 33. Поглощение света телом (веществом) и его окраска

Окраска вещества связана с его способностью поглощать из видимой части спектра (в интервале длин волн от 800 до 400 нм) только некоторые лучи с определенными длинами волн, т. е. с определенной энергией. При этом непоглощенные лучи, являющиеся дополнительными к поглощенным, отражаясь от тела, воспринимаются нами как его окраска. Например, если тело поглощает все лучи, кроме красных (620—400 нм), то мы видим его окрашенным в красный цвет (800—620 нм) (рис. 33).

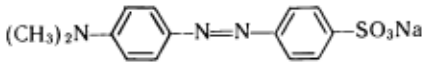
Поглощение света определяется состоянием электронов в молекуле. Поскольку энергия поглощенных лучей расходуется на возбуждение внешних электронов, состояние которых может быть различным (σ- или π-электроны), то, изменяя химическое строение молекулы красителя, можно в широком интервале изменять интенсивность и характер поглощения света. Для возбуждения электронов, образующих простые σ-связи (σ-электроны), требуется большая энергия. Поэтому насыщенные соединения поглощают только в далекой ультрафиолетовой

области, лучи которой обладают достаточной энергией. В то же время соединения, имеющие двойные связи, поглощают в видимой области или на ее границе, так как входящие в молекулу π-электроны требуют для своего возбуждения меньшей энергии.

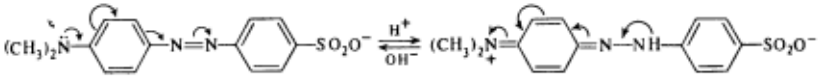
Таким образом, для появления окраски необходимо наличие в молекуле вещества достаточно длинной сопряженной системы двойных связей или других способных к поглощению в этой области спектра группировок (—N=N—, $\diagdown\!\!\diagup C{=}O$ и др.). Такая система сопряженных связей, согласно современной теории цветности, является основной *хромофорной группой* (от греч. chroma — цвет и phoros — несущий) красителей. Введение других групп в молекулу красителя — *ауксохромов* (от греч. auxcano — увеличиваю) способствует углублению окраски, повышению ее интенсивности. Ауксохромные группы (—OH, $—NH_2$, —COOH, $—SO_3H$ и др.), обладая электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, приводят к смещению π-электронной плотности по системе сопряженных двойных связей под влиянием световой энергии.

Таким образом, *органические красители — это соединения, которые содержат цепь сопряженных двойных связей и по крайней мере два ауксохрома, между которыми распределен ионный заряд.* Так, окси- и аминоазобензол являются красителями, т. е. они способны окрашивать другие предметы, например ткань.

Многие азокрасители используются в качестве индикаторов, так как их окраска может меняться в зависимости от среды. Очень часто в аналитической практике используется индикатор — *метиловый оранжевый:*



Под влиянием кислот он может изменять окраску от оранжево-желтой до красной. Это связано с возникновением в одном из бензольных колец хиноидной структуры:



оранжево-желтая окраска — красная окраска

Интервал такого перехода наблюдается при pH 3,1—4,4.

Азокрасители можно синтезировать непосредственно на волокне. При этом образующийся краситель будет прочно связан с волокном ткани. Поскольку процесс диазотирования и азосочетания проводят при охлаждении льдом, этот метод крашения получил название *ледяного крашения.*

Азокрасители (азопигменты и азолаки) применяют также и для окраски полимеров, искусственных и синтетических волокон, а также в качестве пигментов для малярных и других красок.

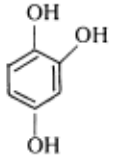
СОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОРОД

§ 16. Фенолы

Органические соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную непосредственно с бензольным ядром, называют фенолами:

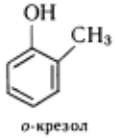
 —OH. В зависимости от числа гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух- и трехатомные фенолы.

Номенклатура и изомерия. Фенолы называют или тривиальными названиями, например C_6H_5OH — фенол, $CH_3—C_6H_4—OH$ — крезол, или по систематической номенклатуре (чаще для замещенных фенола) — добавляя суффикс **-ол** к названию ароматического углеводорода:

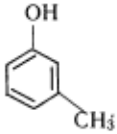


бензентриол-1,2,4

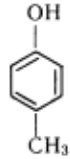
Метильному гомологу фенола соответствуют три изомера:



о-крезол

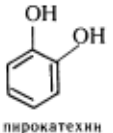


м-крезол

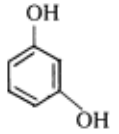


п-крезол

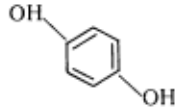
Двухатомные фенолы (диоксибензолы) также существуют в виде трех изомеров*:



пирокатехин (бензендиол-1,2)

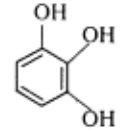


резорцин (бензендиол-1,3)

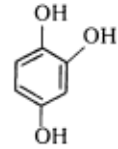


гидрохинон (бензендиол-1,4)

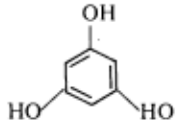
Существуют и три изомерных трехатомных фенола (триоксибензола):



пирогаллол (бензентриол-1,2,3)



оксигидрохинон (бензентриол-1,2,4)



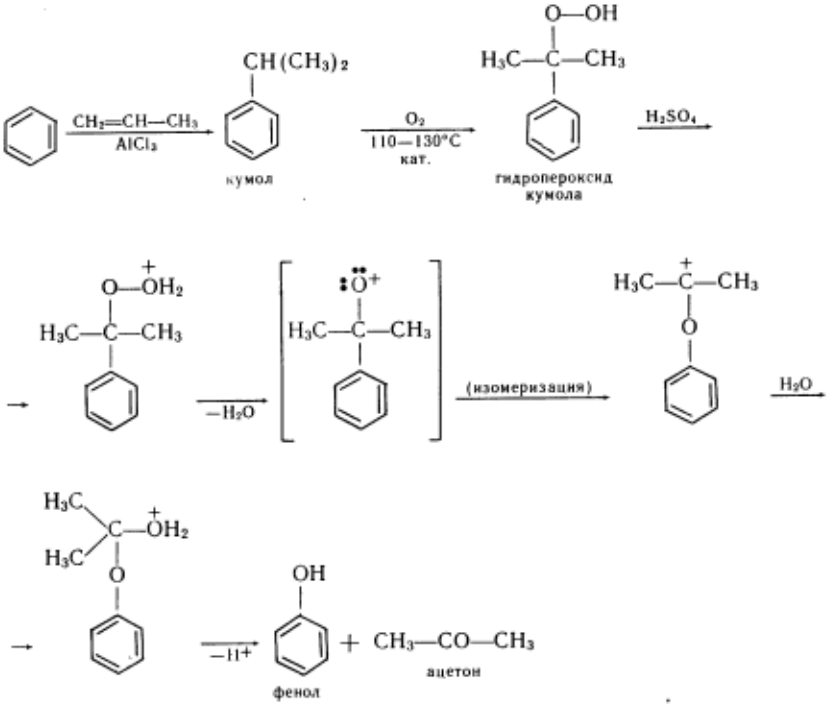
флороглюцин (бензентриол-1,3,5)

---

* Для двух- и трехатомных фенолов чаще используют названия (соответственно): 1,2-диоксибензол; 1,3-диоксибензол; 1,4-диоксибензол; 1,2,3-триоксибензол; 1,2,4-триоксибензол; 1,3,5-триоксибензол.

Получение. Фенол (монооксибензол) и его метильные гомологи — *о*-, *м*- и *п*-крезолы содержатся в значительных количествах в каменноугольной смоле. Однако фенол чаще всего получают синтетическими способами.

1. Получение из кумола (изопропилбензола) (П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Р. Ю. Удрис, М. Е. Немцов, 1949). В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен. Процесс протекает по схеме



Этот метод позволяет одновременно получать два очень ценных продукта — фенол и ацетон.

2. Получение из солей сульфокислот (щелочной плав):

$$C_6H_5—SO_3Na + 2NaOH \xrightarrow{320°C} \underset{\text{фенолят натрия}}{C_6H_5—ONa} + Na_2SO_3 + H_2O$$

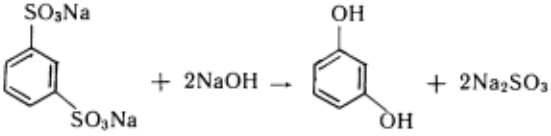
$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{фенол}}{2C_6H_5OH} + Na_2SO_3$$

3. Получение из ароматических галогенопроизводных (гидроксилирование):

$$\underset{\text{хлорбензол}}{C_6H_5—Cl} + \underset{\text{(10%-ный р-р)}}{NaOH} \xrightarrow[\text{196 МПа}]{300—350°C} C_6H_5OH + NaCl$$

4. Разложение солей диазония (см. с. 290).

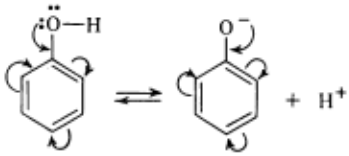
Двух- и трехатомные фенолы получают многими способами, которые пригодны для синтеза одноатомного фенола. Например, при щелочном плавлении солей дисульфокислот получают резорцин:



Физические свойства. Одноатомные фенолы — труднорастворимые в воде кристаллические вещества. С увеличением числа гидроксильных групп растворимость некоторых фенолов увеличивается. Так, двухатомные фенолы уже легко растворяются в воде. Фенолы — ядовитые вещества. Хорошо очищаются перегонкой с водяным паром.

Химические свойства. Химические свойства фенолов определяются гидроксильной группой и связанным с ней бензольным ядром.

1. Кислотные свойства. Сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с π-электронной системой бензольного кольца приводит к смещению электронной плотности в сторону кольца. В результате связь О—Н настолько ослаблена, что атом водорода гидроксильной группы может отщепляться в виде протона с образованием *феноляг-иона:*



Такое электронное смещение в фенолят-ионе объясняет и его повышенную устойчивость. Поэтому фенолы значительно превосходят по кислотным свойствам алифатические спирты (для фенола $pK_a = 10$).

Кислотность фенолов зависит от характера заместителей в ядре. Введение в бензольное ядро электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы, атомов галогенов, и др.) приводит к увеличению кислотных свойств фенола. Например, тринитрофенол (пикриновая кислота) по силе приближается к соляной кислоте ($pK_a = 0{,}4$).

2. Взаимодействие со щелочами. При взаимодействии со щелочами фенолы образуют соли — *феноляты:*

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5{-}ONa + H_2O$$

Поскольку кислые свойства фенолов выражены довольно слабо, феноляты разлагаются даже такой слабой кислотой, как угольная ($pK_a = 6{,}37$). В результате образуется свободный фенол:

$$C_6H_5{-}ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

3. Реакции с галогеналкилами, ангидридами и галогенангидридами кислот. При взаимодействии фенолятов с галогеналкилами образуются *простые эфиры фенолов:*

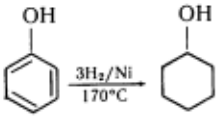
$$C_6H_5—ONa + I—CH_3 \rightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$

фенилметиловый эфир (анизол)

Феноляты вступают в реакцию с ангидридами и галогенангидридами кислот с образованием *сложных эфиров фенолов:*

$$CH_3—COCl + NaOC_6H_5 \rightarrow CH_3—C(=O)—OC_6H_5 + NaCl$$

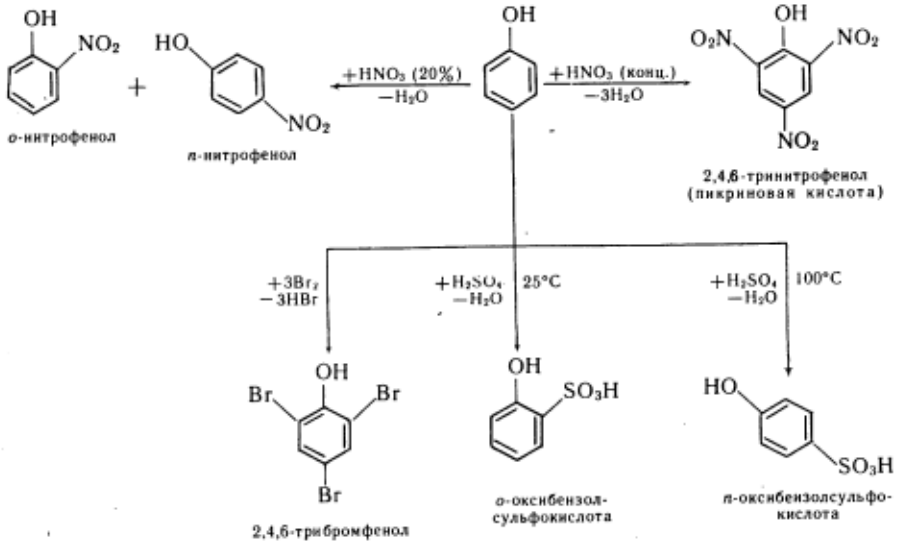
4. Гидрирование. При каталитическом (Ni) гидрировании фенола образуется циклогексанол ($t_{кип} = 161°C$):



циклогексанол

Циклогексанол при окислении превращается в циклогексанон или в адипиновую кислоту, которые применяются в производстве искусственных волокон — капрона и анида (найлона).

5. Реакции электрофильного замещения (S_E). Гидроксильная группа, являясь заместителем первого рода, приводит к повышению электронной плотности в *о-* и *п*-положениях бензольного кольца. Это значительно облегчает реакции электрофильного замещения:



о-нитрофенол

п-нитрофенол

2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)

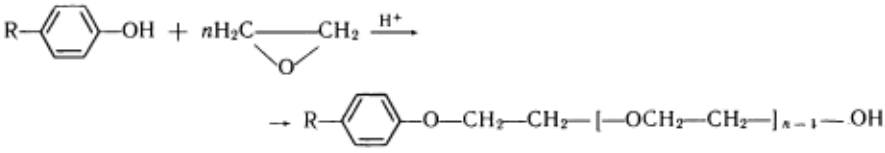
2,4,6-трибромфенол

о-оксибензолсульфокислота

п-оксибензолсульфокислота

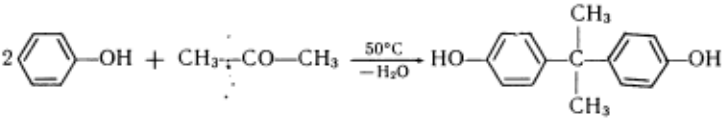
6. Получение фенолоформальдегидных полимеров (см. гл. XV, § 11).

7. Получение полиоксиэтиленовых эфиров алкилфенолов



Эти эфиры обладают свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Особенно широко применяются полиоксиэтиленовые эфиры октилфенола, известные как ОП-7 и ОП-10 (см. гл. X, § 4).

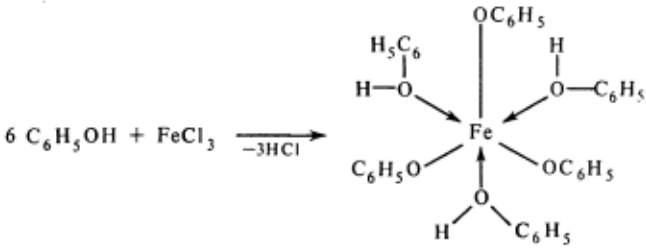
8. Взаимодействие с ацетоном:



4,4′-диоксидифенилпропан (диан)

Этот продукт, полученный русским ученым А. Н. Диановым в 1891 г. (в его честь этот продукт и был назван дианом), используется для производства эпоксидных полимеров (см. гл. XV, § 8).

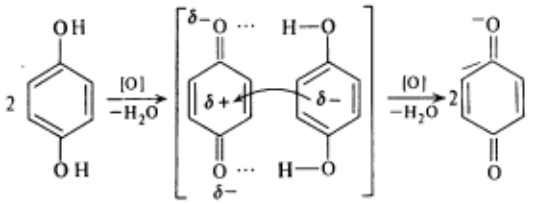
С $FeCl_3$ (в разбавленных водных или спиртовых растворах) фенол образует комплексную соль, окрашенную в фиолетовый цвет:



Эта реакция является качественной на фенол.

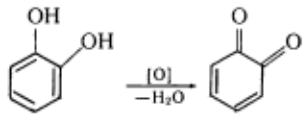
Двух- и трехатомные фенолы во многих химических реакциях могут участвовать одной, двумя или тремя гидроксильными группами.

Двухатомные фенолы — более сильные кислоты, чем одноатомный фенол. Они легко окисляются и являются сильными восстановителями. Так, гидрохинон при окислении превращается в *п*-бензохинон (или просто *хинон*). Это окисление идет через стадию образования промежуточного продукта — *хингидрона* — соединения бензохинона с гидрохиноном за счет образования комплекса с переносом заряда (типа π-комплекса):



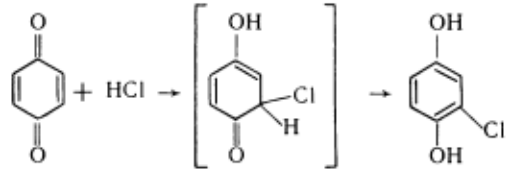
гидрохинон хингидрон *п*-бензохинон

Пирокатехин при окислении образует *о-бензохинон:*



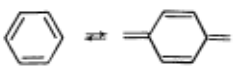
о-бензохинон

Хиноны имеют строение непредельных дикетонов. В химическом отношении они весьма реакционноспособны: присоединяют различные нуклеофильные реагенты (спирты, галогены, амины, гидроксиламины, кислоты и т. д.):



Хиноны вступают также в реакции диенового синтеза.

Несмотря на то что между хинонами и двухатомными фенолами существует тесная связь, хиноны не являются ароматическими соединениями в строгом смысле слова. Это видно из реакций присоединения. Две структуры — бензоидная и хиноидная — легко переходят друг в друга:



Следует отметить, что *п*- и *о*-хиноидная группировки относятся к важным хромофорным системам в молекулах красителей.

Отдельные представители. *Фенол (бензенол, монооксибензол,* или *карболовая кислота)* C_6H_5OH — кристаллическое вещество, $t_{пл}=43°C$. Темнеет на воздухе. Плохо растворяется в воде (насыщенный раствор фенола при 15°С содержит около 8% его). Является антисептиком. При попадании на кожу вызывает ее ожоги. С водой образует кристаллогидрат ($t_{пл}=16°C$).

Фенол — очень ценный продукт органического синтеза. Он используется для производства красителей, полимеров (при конденсации с формальдегидом), лекарственных препаратов, взрывчатых веществ и т. д.

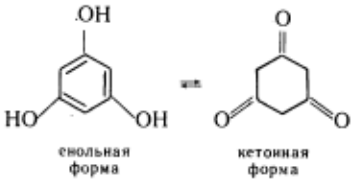
Пирокатехин (*бензендиол*-1,2) — кристаллическое вещество с $t_{пл}=104°C$. Встречается в растениях. Применяется в качестве проявителя в фотографии и как исходный продукт в органическом синтезе.

Резорцин (*бензендиол*-1,3) — кристаллический продукт с $t_{пл}=114°C$. Используется для получения красителей и в медицине.

Гидрохинон (*бензендиол*-1,4) — кристаллическое вещество, $t_{пл}=169°C$. При окислении переходит в хинон (через образование хингидрона). Широко используется в фотографии как проявитель.

Пирогаллол (*бензентриол*-1,2,3) — кристаллическое вещество с $t_{пл}=132°C$. Щелочные растворы пирогаллола используются в газовом анализе для поглощения из смеси газов кислорода. Применяется и при синтезе многих красителей.

Флороглюцин (*бензентриол*-1,3,5) — кристаллическое вещество, $t_{пл}=218°C$. Используется в аналитической химии для определения пентоз и открытия веществ, входящих в состав древесины. Существует в виде двух таутомерных форм:



енольная форма — кетонная форма

Пикриновая кислота (2,4,6-*тринитрофенол*) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ — кристаллическое вещество желтого цвета, горькое на вкус, $t_{пл}=121{,}8°C$. Обладает сильными кислотными свойствами ($pK_a=0{,}38$), что вызвано влиянием трех нитрогрупп. Обладает высокой взрывчатой силой (особенно ее соли — *пикраты*).

§ 17. Ароматические спирты

Ароматические спирты — гидроксильные производные ароматических углеводородов, в которых гидроксил связан с углеродом боковой цепи.

Основным представителем таких спиртов является *бензиловый спирт* (фенилметанол): $C_6H_5—CH_2OH$.

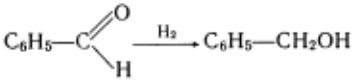
Бензиловый спирт относится к α-спиртам (гидроксильная группа находится в α-положении по отношению к бензольному ядру). Примером β-спиртов может служить β-*фенилэтиловый спирт* (2-фенилэтанол) $C_6H_5—CH_2CH_2OH$.

Номенклатура. По систематической номенклатуре названия ароматических спиртов образуют добавлением названия замещающего радикала к систематическому названию спиртов алифатического ряда: фенилметанол, 2-фенилэтанол и т. д.

Получение. В промышленности бензиловый спирт получают гидролизом соответствующего галогенопроизводного:

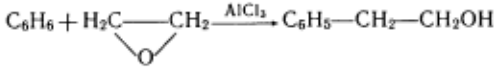
$$\underset{\text{хлористый бензил}}{C_6H_5—CH_2Cl} + H_2O \rightarrow \underset{\text{бензиловый спирт}}{C_6H_5—CH_2OH} + HCl$$

или восстановлением бензальдегида:



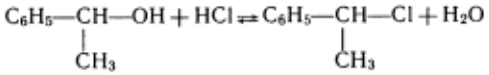
бензальдегид

β-Фенилэтиловый спирт получают из бензола и оксида этилена в присутствии катализатора (промышленный способ):

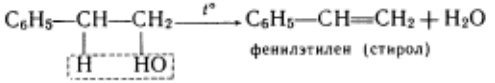


Физические свойства. Ароматические спирты — жидкости или твердые вещества, часто встречающиеся в эфирных маслах и бальзамах. Плохо растворяются в воде.

Химические свойства. По химическим свойствам ароматические спирты очень похожи на предельные алифатические. Из особых свойств этих спиртов следует отметить следующие: у α-спиртов легко происходит замена гидроксильной группы на галоген:



а β-спирты легко теряют воду и превращаются в фенилэтилен (стирол):



фенилэтилен (стирол)

Отдельные представители. *Бензиловый спирт* (*фенилметанол*) $C_6H_5CH_2OH$ — жидкость с $t_{кип} = 206°C$. Применяется в парфюмерии в виде эфиров некоторых кислот.

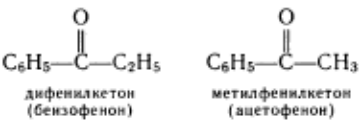
β-Фенилэтиловый спирт (*2-фенилэтанол*) $C_6H_5CH_2OH_2OH$ — жидкость с $t_{кип} = 219°C$. Содержится в некоторых эфирных маслах (например, розовом). Применяется в парфюмерии в качестве стабилизатора запахов («искусственное розовое масло»).

§ 18. Ароматические альдегиды и кетоны

Ароматические альдегиды — органические соединения, в молекулах которых альдегидная группа связана с бензольным ядром или с атомом углерода боковой цепи. Представителем альдегидов первого типа является *бензойный альдегид* (*бензальдегид*) $C_6H_5—C(=O)H$

Примером альдегидов второго типа может служить *фенилуксусный альдегид* (*фенилацетальдегид*): $C_6H_5—CH_2—C(=O)H$.

Ароматические кетоны — это соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя ароматическими радикалами. Если один радикал ароматический, а другой — алифатический, то такие кетоны называются *жирно-ароматическими:*

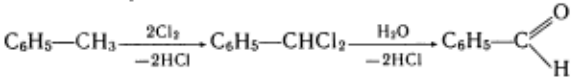


Номенклатура. Названия ароматических альдегидов обычно производят от названий соответствующих им ароматических кислот, в которые они переходят при окислении. По систематической номенклатуре к названию циклической системы добавляют окончание **-карбальдегид**. Например, бензальдегид можно назвать: бензенкарбальдегид.

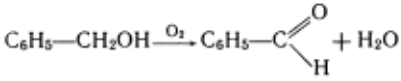
Названия кетонов образуют от названий радикалов, например дифенилкетон, метилфенилкетон и т. д. По систематической номенклатуре название кетона образуют из названия соответствующего ациклического углеводорода, рассматривая циклическую систему как замещающий радикал, и суффикса **-он**: $C_6H_5—CO—CH_3$ — фенилэтанон.

Получение. Ароматические альдегиды можно получать:

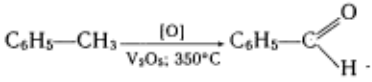
1. Гидролизом ароматических галогенопроизводных:



2. Окислением ароматических спиртов:

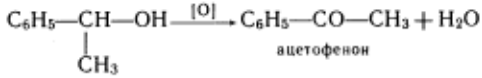


3. Окислением ароматических углеводородов:

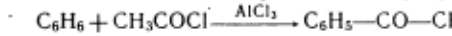


Для получения ароматических кетонов можно использовать следующие реакции.

1. Окисление вторичных ароматических спиртов:



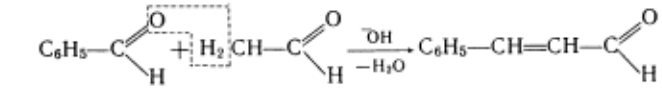
2. Реакцию Фриделя—Крафтса:



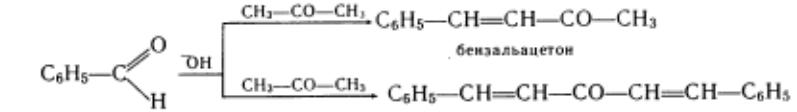
Физические свойства. Ароматические альдегиды — нерастворимые в воде жидкости с запахом горького миндаля. Чем дальше от ароматического ядра расположена альдегидная группа, тем более резким становится запах.

Ароматические кетоны — жидкости или твердые вещества, нерастворимые в воде. Многие кетоны имеют приятный цветочный запах (например, ацетофенон имеет запах черемухи).

Химические свойства. 1. Ароматические альдегиды по своей активности очень напоминают альдегиды алифатического ряда. Они легко окисляются, участвуют в реакциях присоединения, замещения и т. д. Однако в отличие от алифатических альдегидов они не вступают в реакции альдольной конденсации, так как у них альдегидная группа не связана с активной метильной или метиленовой группой. Но они могут конденсироваться с альдегидами и кетонами алифатического ряда (конденсация Клайзена):



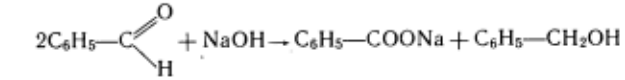
коричный альдегид



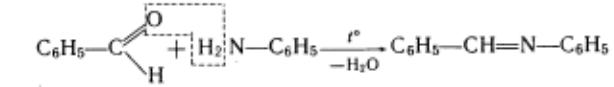
бензальацетон

дибензальацетон

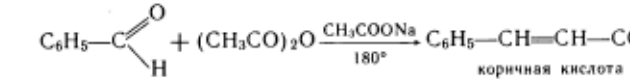
2. Вступая в реакцию Канниццаро, ароматические альдегиды в присутствии щелочи образуют спирт и соль соответствующей кислоты:



3. При нагревании с анилином можно получать *азометины* (*шиффовы основания*):



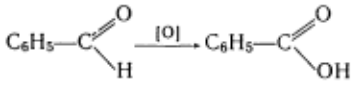
4. Ароматические альдегиды вступают во взаимодействие с ангидридами кислот, образуя ненасыщенные кислоты (реакция Перкина):



коричная кислота

5. Одна из особенностей ароматических альдегидов — их спо-

собность самопроизвольно окисляться кислородом воздуха до кислот:

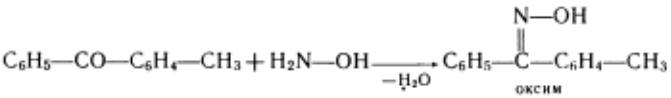


бензойная кислота

Окисление протекает по цепному радикальному механизму и катализируется действием света или солями некоторых металлов (например, железа). В качестве промежуточных продуктов образуются гидропероксиды. Окисление можно предотвратить с помощью ингибиторов (например, гидрохинона).

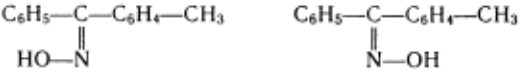
6. Ароматические альдегиды с альдегидной группой в боковой цепи практически ничем не отличаются в химическом отношении от альдегидов алифатического ряда.

7. Ароматические кетоны отличаются от кетонов алифатического ряда меньшей реакционной способностью. При взаимодействии с гидроксиламином они образуют соответствующие *оксимы:*



оксим

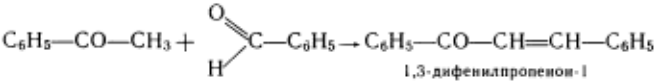
Эти кетоксимы могут существовать в виде изомерных форм — *син-* и *анти-*:



син-фенилтолилкетоксим *анти*-фенилтолилкетоксим

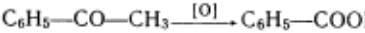
Син-формой принято считать тот изомер, у которого гидроксильная группа находится в *цис*-положении к менее сложному радикалу. Из двух форм наиболее устойчива *анти*-форма.

8. Вступая в реакцию конденсации по Клайзену, жирно-ароматические кетоны образуют α, β-ненасыщенные ароматические кетоны:



1,3-дифенилпропенон-1

9. Жирно-ароматические кетоны легко окисляются, образуя ароматические кислоты, например:



Отдельные представители. *Бензальдегид* (*бензенкарбальдегид*) — жидкость с запахом горького миндаля, $t_{кип} = 179°C$. Применяется в производстве красителей и многих органических веществ.

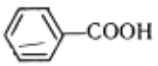
Коричный альдегид (3-фенилпропеналь) — жидкость с $t_{кип} = 252°C$ (с разложением). Используется в парфюмерии.

Салициловый альдегид (*2-оксибензальдегид*) *о*-HOC_6H_4CHO — жидкость с $t_{кип}=196°C$. Содержится в некоторых эфирных маслах. Служит для получения многих органических веществ.

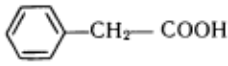
Ацетофенон (*фенилэтанон*, или *метилфенилкетон*) — вещество с $t_{пл}=20°C$ ($t_{кип}=202°C$). Используется в парфюмерии и органическом синтезе.

§ 19. Ароматические карбоновые кислоты

Ароматические кислоты — органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу, связанную непосредственно с бензольным ядром или с атомом углерода боковой цепи:

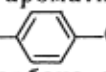


бензойная кислота

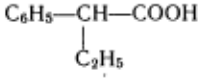


фенилуксусная кислота

В зависимости от числа карбоксильных групп ароматические кислоты делятся на одно-, двух- и многоосновные.

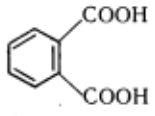
Номенклатура и изомерия. Тривиальные названия кислот с карбоксильной группой, соединенной непосредственно с бензольным ядром, образуют от названий соответствующих ароматических углеводородов, например толуоловая кислота: H_3C—  , по систематической номенклатуре — *п*-метилбензенкарбоновая кислота.

Если карбоксильная группа находится в боковой цепи, то названия таких кислот по систематической номенклатуре производят от названий соответствующих кислот алифатического ряда:

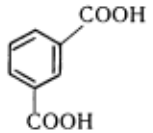


2-фенилбутановая кислота

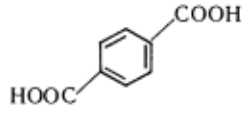
Двухосновные ароматические кислоты, имеющие общее название *фталевые кислоты*, известны в виде трех изомеров:



фталевая кислота (*о*-фталевая кислота)



изофталевая кислота (*м*-фталевая (кислота)



терефталевая кислота (*п*-фталевая кислота)

Получение. Одноосновные ароматические кислоты, например бензойную, можно получить следующими способами.

1. Всеми способами, известными для кислот алифатического ряда (окисление альдегидов, омыление нитрилов и т. д.).

2. Окислением гомологов бензола, например:

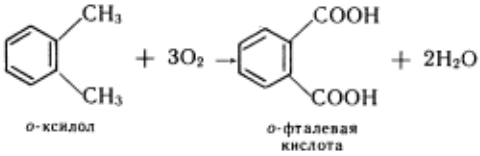
$$C_6H_5—CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5—COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

В промышленности бензойную кислоту получают окислением толуола при 140°С и небольшом давлении. В качестве катализатора используют нафтенат кобальта.

3. Гидролизом ароматических тригалогенопроизводных (с галогенами при одном и том же углеродном атоме):

$$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[-3HCl]{3Cl_2} \underset{\text{бензотрихлорид}}{C_6H_5—CCl_3} \xrightarrow[-3HCl]{2H_2O} C_6H_5—COOH$$

Двухосновные ароматические кислоты получают окислением гомологов бензола с соответствующим положением и числом заместителей, например:



о-ксилол — *о*-фталевая кислота

Физические свойства. Одноосновные ароматические кислоты — кристаллические вещества, плохо растворимые в воде (бензойная кислота хорошо растворяется в горячей воде). Температуры плавления и кипения этих кислот выше, чем кислот алифатического ряда с тем же числом углеродных атомов. Многоосновные ароматические кислоты — нерастворимые в воде кристаллические вещества.

Химические свойства. Химические свойства ароматических кислот определяются карбоксильной группой, а также связанным с ней бензольным ядром. Для ароматических кислот характерны все основные химические превращения, которые были рассмотрены для кислот алифатического ряда.

1. Кислотные свойства. Ароматические одноосновные кислоты — более сильные кислоты, чем их алифатические аналоги. Например, pK_a бензойной кислоты равен 4,20 (pK_a уксусной кислоты составляет 4,75). Это объясняется значительной электроноакцепторностью бензольного кольца, которое оттягивает электроны от карбоксильной группы (в противоположность действию алкильных радикалов, связанных с этой группой). Вместе с тем бензольное кольцо может проявлять и электронодонорные свойства (в сравнении с водородным атомом). В этом легко убедиться, сопоставляя кислотность муравьиной кислоты, pK_a которой равно 3,75, с бензойной. Таким образом, говоря о природе бензольного ядра, необходимо учитывать его возможные электронодонорные или электроноакцепторные свойства, которые могут проявляться в зависимости от электронной природы групп, с которыми оно связано.

Сила бензойной кислоты может существенно изменяться в зависимости от взаимного расположения заместителя и карбоксила и от природы этого заместителя (табл. 16).

Таблица 16. **Значения pK_a некоторых замещенных бензойной кислоты типа $X-C_6H_4-COOH$ (для бензойной кислоты $pK_a = 4{,}20$)**

X	pK_a		
	о-изомер	*м*-изомер	*п*-изомер
Cl	2,94	3,83	3,99
Br	2,85	3,81	4,00
CH_3	4,08	4,27	4,37
OCH_3	4,09	4,09	4,47
OH	2,98	4,08	4,58
NO_2	2,17	3,45	3,43

2. Солеобразование. Взаимодействуя со щелочами, ароматические кислоты образуют соли:

$$C_6H_5—COOH + NaOH \rightarrow \underset{\text{бензоат натрия}}{C_6H_5—COONa} + H_2O$$

Сплавление бензоата натрия с едким натром дает бензол:

$$C_6H_5—\boxed{COONa + NaO}H \xrightarrow{t^\circ} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

3. Образование сложных эфиров:

$$C_6H_5—COOH + HOC_2H_5 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\substack{\text{бензойноэтиловый}\\ \text{эфир}}}{C_6H_5—COOC_2H_5} + H_2O$$

Заместители, введенные в *о*-положения бензольного кольца, снижают скорость этерификации. Если оба *о*-положения заняты, то процесс этерификации прекращается из-за стерических препятствий.

4. Образование галогенангидридов и ангидридов кислот. При действии на кислоты PCl_5 или $SOCl_2$ получаются хлорангидриды:

$$C_6H_5—COOH + PCl_5 \rightarrow \underset{\substack{\text{хлористый}\\ \text{бензоил}}}{C_6H_5—C(=O)Cl} + POCl_3 + HCl$$

которые с солями ароматических кислот образуют ангидриды:

$$C_6H_5—C(=O)Cl + NaOCOC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{бензойный ангидрид}}{(C_6H_5—C(=O))_2O} + NaCl$$

По химическим свойствам ароматические кислоты с карбоксильной группой в боковой цепи подобны алифатическим карбоновым кислотам.

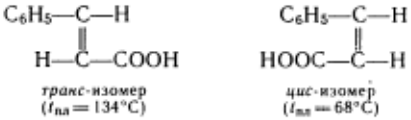
Двухосновные ароматические кислоты (фталевые кислоты) более сильные, чем бензойная, например:

Кислота	pK_a
Бензойная	4,20
Фталевая	2,98
Изофталевая	3,46
Терефталевая	3,51

Отдельные представители. *Бензойная кислота* (*бензенкарбоновая*) C_6H_5—COOH — белое кристаллическое вещество с $t_{пл}=122°C$. Растворяется в горячей воде. Применяется в производстве красителей и в качестве консервирующего средства. Бензойнокислый натрий может использоваться как ингибитор коррозии.

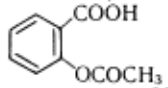
Фенилуксусная кислота (*фенилэтановая*) C_6H_5—CH_2—COOH — кристаллическое вещество с $t_{пл}=78°C$; $pK_a=4{,}30$.

Коричная кислота (*3-фенилпропеновая*) C_6H_5—CH=CH—COOH известна в двух геометрических формах:



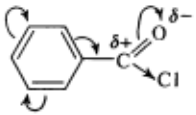
Эта кислота сочетает в себе свойства ароматической кислоты и непредельного соединения; $pK_a=44{,}43$.

Салициловая кислота (от лат. salix — ива) (*о*-оксибензойная) *о*-HO—C_6H_4—COOH — кристаллическое вещество с $t_{пл}=159°C$; $pK_a=3{,}0$. С $FeCl_3$ дает фиолетовое окрашивание за счет фенольной группы. Используется в органическом синтезе и в производстве лекарственных препаратов. Например, всем хорошо известна *ацетилсалициловая кислота* (аспирин), применяемая как жаропонижающее средство:

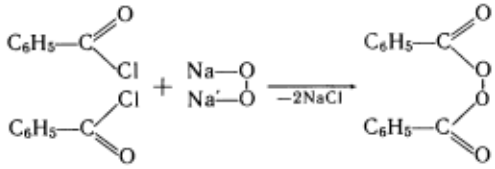


Антраниловая кислота *о*-H_2N—C_6H_4—COOH (*о*-аминобензойная) — кристаллическое вещество с $t_{пл}=145°C$; $pK_a=5{,}0$. Используется для получения различных красителей, например индиго, и в многочисленных органических синтезах. Она входит в состав пластифицирующей добавки для улучшения пластичности бетонной смеси, повышения прочности изделий и снижения расхода цемента.

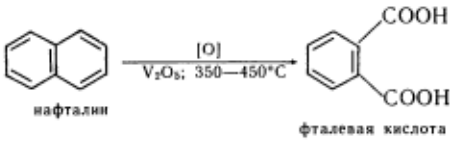
Хлористый бензоил C_6H_5—COCl — жидкость с $t_{кип}=197°C$. Применяется в качестве ацилирующего агента. Хлористый бензоил, однако, менее реакционноспособен, чем галогенангидриды алифатических кислот. Он медленнее гидролизуется, и процесс бензоилирования (т. е. введения в молекулу бензоильной группы C_6H_5—C(=O)—) можно вести в водно-щелочной среде. Это объясняется компенсацией частичного положительного заряда на атоме углерода за счет подачи π-электронной плотности со стороны бензольного ядра:



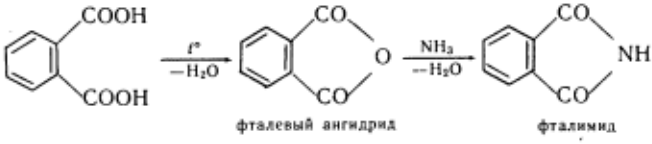
При взаимодействии хлористого бензоила с пероксидом натрия образуется *пероксид бензоила,* который часто применяется в качестве инициатора полимеризации:



о-Фталевая кислота (1,2-*бензендикарбоновая*) — одна из наиболее важных двухосновных кислот. Получается в промышленности окислением нафталина кислородом воздуха в присутствии V_2O_5:



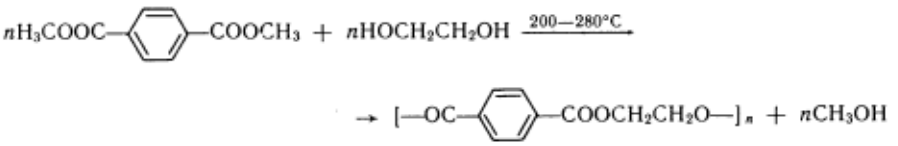
о-Фталевая кислота при нагревании легко образует *фталевый ангидрид* ($t_{пл} = 131°C$), который, взаимодействуя с аммиаком, дает *фталимид:*



Атом водорода, связанный с азотом, обладает подвижностью ($pK_a \approx 9$; сказывается соседство двух карбонильных групп) и способен легко замещаться на металлы.

Фталевый ангидрид используется при производстве полиэфирных (глифталевых) полимеров и красителей.

Терефталевая кислота (1,4-*бензендикарбоновая,* или *п-фталевая*) легко образует диметиловый эфир, который при взаимодействии с этиленгликолем дает полимерный продукт — *полиэтилентерефталат,* используемый при производстве искусственного волокна — *лавсана:*



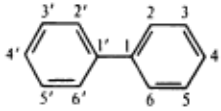
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Многоядерные ароматические соединения содержат в молекуле несколько бензольных ядер. В зависимости от характера их соединения различают соединения с неконденсированными и с конденсированными бензольными ядрами.

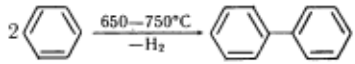
СОЕДИНЕНИЯ С НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

§ 20. Дифенил и дифенилметан

Дифенил — простейший представитель соединений с неконденсированными бензольными ядрами:

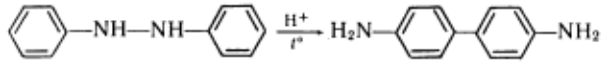


Его обычно получают пиролизом бензола:



Дифенил — бесцветное кристаллическое вещество с $t_{пл} = 70{,}5°C$. Нерастворим в воде.

Из производных дифенила наибольшее значение имеет *бензидин* (4,4′-диаминодифенил), который получают восстановлением нитробензола до гидразобензола и изомеризацией последнего в присутствии кислот:

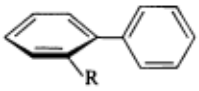


гидразобензол — 4,4′-диаминодифенил (бензидин)

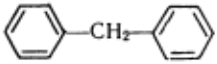
Такой переход гидразобензола в бензидин известен под названием *бензидиновой перегруппировки* (Н. Н. Зинин, 1845).

Бензидин применяется для синтеза многих красителей, например конго красного.

При отсутствии заместителей в *о*-положениях два бензольных кольца дифенила могут свободно вращаться друг относительно друга. Если же в *о*-положении имеется хотя бы один заместитель, бензольные кольца располагаются под углом:



Дифенилметан



получают реакцией Фриделя—Крафтса из бензола и хлористого бензила:

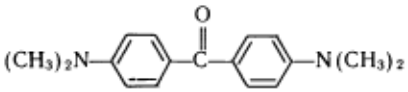
$$C_6H_5—CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + HCl$$

При окислении дифенилметана образуется *бензофенон:*

$$C_6H_5—CH_2—C_6H_5 \xrightarrow{[O]} C_6H_5—CO—C_6H_5$$

бензофенон

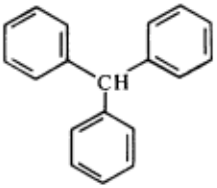
Хорошо известно производное бензофенона — *кетон Михлера:*



п,п'-N,N'-тетраметилдиаминобензофенон (кетон Михлера)

§ 21. Трифенилметан. Трифенилметановые красители

Трифенилметан — продукт замещения трех атомов водорода в молекуле метана на три фенильные группы:



Это соединение можно получить при взаимодействии хлороформа с бензолом (реакция Фриделя—Крафтса):

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$

трифенилметан

Трифенилметан — кристаллическое соединение с $t_{пл} = 92{,}6°C$ (устойчивая форма). Нерастворим в воде, но легко растворим в органических растворителях.

Отличительной особенностью трифенилметана является подвижность атома водорода (или замещающей его группы), связанного с трифенилметильной группой (pK_a трифенилметана равно 33, а у дифенилметана $pK_a = 35$):

$$\underset{\text{трифенил-метан}}{(C_6H_5)_3C—H} \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{трифенил-карбинол}}{(C_6H_5)_3C—OH} \underset{H_2O}{\overset{HCl}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{трифенил-хлорметан}}{(C_6H_5)_3C—Cl}$$

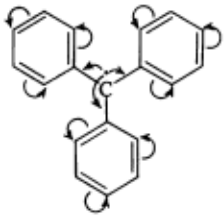
Причина такой подвижности заключается в относительной устой-

чивости трифенилметильных радикалов или ионов, образующихся при диссоциации по связи C—X:

$$(C_6H_5)_3C{:}X \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad (C_6H_5)_3C{-}X \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{+} + X^{-}$$

трифенилметильный радикал — трифенилметил-катион

Устойчивость свободных радикалов (или ионов) с фенильными группами обусловлена сопряжением неспаренного электрона (или, соответственно, заряда) центрального атома углерода с π-электронной системой трех бензольных колец:

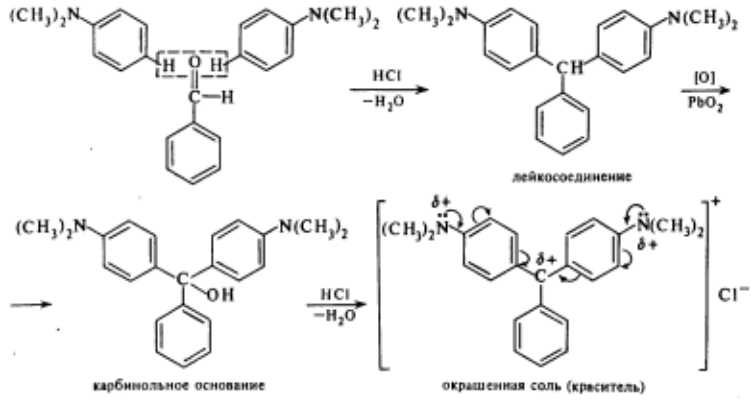


В этом отношении трифенилметильный радикал отличается от типичных свободных радикалов алифатического ряда с коротким периодом жизни, у которых такое сопряжение отсутствует.

Трифенилметановые красители. Из многочисленных производных трифенилметана наибольшее значение имеют амино- и оксипроизводные, так как многие из них составляют обширный класс *трифенилметановых красителей.*

Амино- и оксипроизводные трифенилметана — соединения бесцветные и поэтому называются *лейкосоединениями* (от греч. leukos — белый). При окислении они образуют *карбинолы* (карбинольные основания), которые с кислотами дают окрашенные соли. Эти соли и являются красителями. В процессе получения трифенилметанового красителя наблюдается переход внутри системы: трифенилметан → трифенилкарбинол → трифенилхлорметан.

Рассмотрим в качестве примера образование наиболее простого красителя этого класса — *малахитового зеленого.* Он получается при конденсации диметиланилина с бензальдегидом:

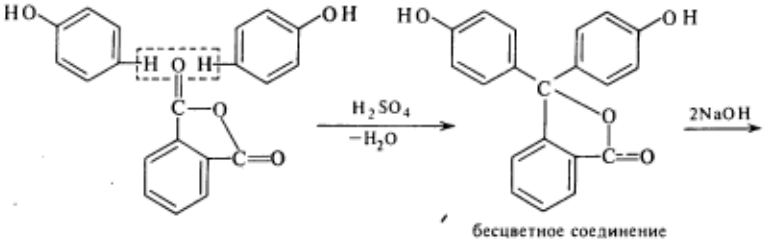


При добавлении щелочи к красителю (т. е. к соли) можно снова выделить бесцветное карбинольное основание.

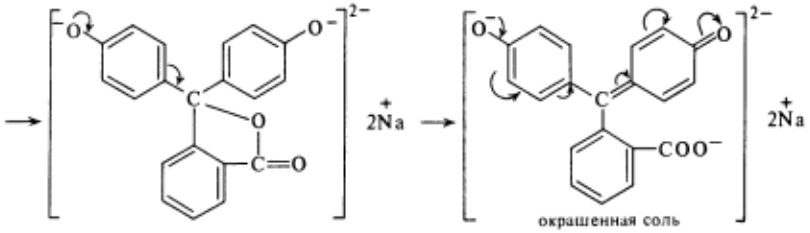
Краситель «малахитовый зеленый» относится к аминопроизводным трифенилметана. Носителем цвета в этом красителе является к а т и о н. Положительный заряд катиона распределен между атомами углерода и азота, что и является причиной его устойчивости. Равномерное распределение заряда связано также с уменьшением общей энергии молекулы, а это значит, что она способна возбуждаться световыми волнами с меньшей энергией.

Краситель «малахитовый зеленый» применяется для крашения шелка и хлопка, а его гомолог с четырьмя этильными группами вместо метильных — *бриллиантовый зеленый* — применяется также и в медицине как антисептик.

К оксипроизводным трифенилметана относятся *фталеины*. Простейший представитель фталеинов — *фенолфталеин*. Его получают конденсацией фенола с фталевым ангидридом по схеме

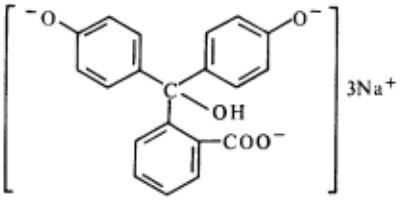


бесцветное соединение



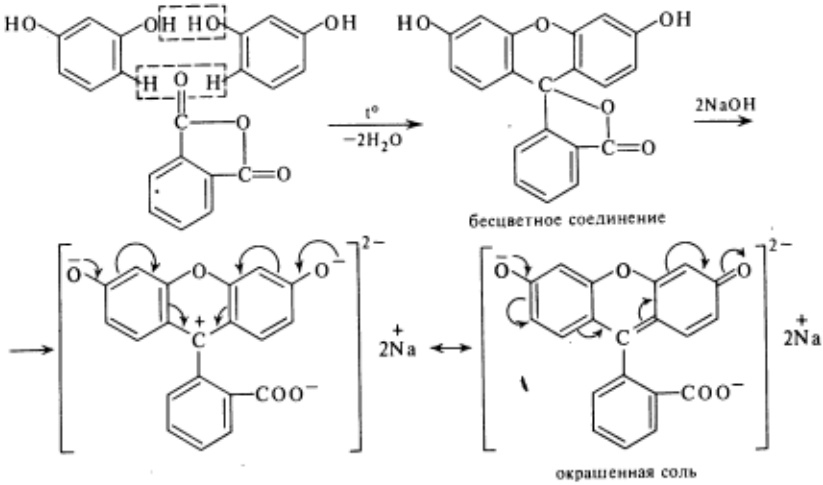
окрашенная соль

Образование окрашенной соли сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой. Носителем цвета в этом случае является а н и о н соли. При избытке щелочи красное окрашивание исчезает, что связано с образованием трехзарядного карбинольного основания:



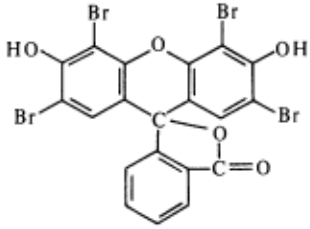
При подкислении снова образуется бесцветное соединение. Фенолфталеин широко используется в качестве индикатора.

Замена фенола на резорцин приводит к образованию нового продукта — *флуоресцеина*:



Его водно-щелочные растворы имеют интенсивную желто-зеленую флуоресценцию, которая сохраняется при очень большом разведении ($1:4\cdot10^7$). При подкислении флуоресценция исчезает.

При бромировании флуоресцеина образуется красный краситель — *эозин* (от греч. eos — «утренняя заря»):

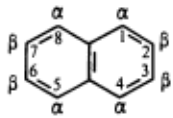


Эозиновые красители применяются для изготовления чернил и туши, карандашей, лаков, косметических препаратов. Используются в качестве сенсибилизаторов в фотографии, для окраски биологических препаратов и бумаги, реже — шерсти и шелка.

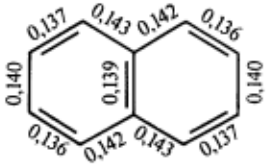
СОЕДИНЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

§ 22. Нафталин

Простейшим представителем этой группы соединений является *нафталин:*



Строение и изомерия. Молекула нафталина состоит из двух конденсированных в *о*-положениях бензольных колец. Согласно современным представлениям молекула нафталина имеет плоское строение с менее равномерным, чем в бензоле, распределением π-электронной плотности, что проявляется в различной длине связей С—С (нм):



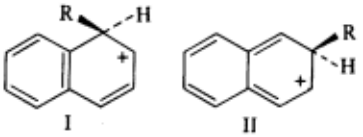
Положения 1, 4, 5 и 8 принято называть α-положениями, а 2, 3, 6 и 7 — β-положениями. Для нафталина, таким образом, возможно существование двух однозамещенных изомеров: α- и β-изомеров.

Получение. Основным промышленным способом получения нафталина является выделение его из каменноугольной смолы.

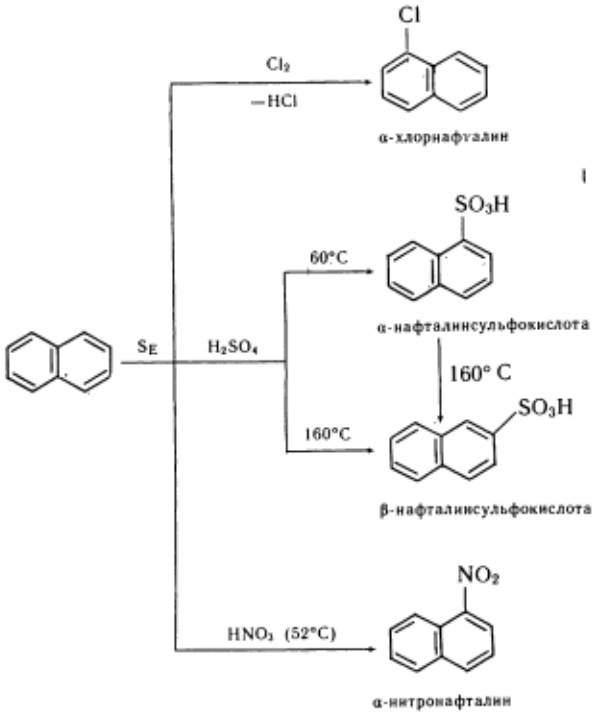
Физические свойства. Нафталин — бесцветное, довольно летучее кристаллическое вещество с $t_{пл} = 80°C$. Служит сырьем для синтеза фталевого ангидрида, фталевой кислоты и других продуктов. Применяется в быту для отпугивания моли и других насекомых.

Химические свойства. В химическом поведении нафталин имеет много общего с бензолом, но его ароматические свойства выражены гораздо слабее. Он вступает в реакции замещения, присоединения и окисления.

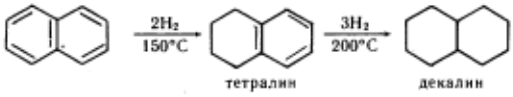
1. Реакции замещения. В эти реакции нафталин вступает легче, чем бензол. При этом образуются предпочтительно α-производные, так как в этом случае возникает сравнительно устойчивый промежуточный σ-комплекс (I), содержащий бензольное кольцо, замещение же в β-положение связано с образованием неустойчивого комплекса с *о*-хиноидным кольцом (II):



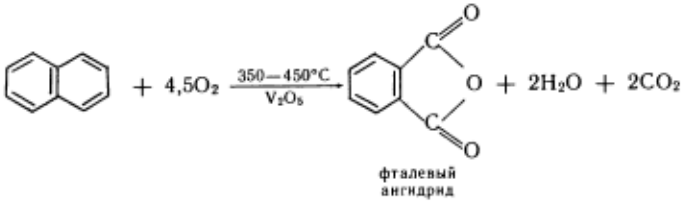
Приведем примеры реакций электрофильного замещения у нафталина:



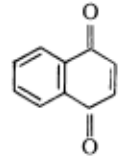
2. Реакции присоединения. Обладая менее равномерным распределением π-электронной плоскости в молекуле, нафталин относится к более непредельным соединениям, чем бензол. Например, при каталитическом гидрировании получаются *тетралин* и *декалин*, применяемые как растворители:



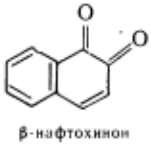
3. Окисление нафталина. При окислении воздушно-нафталиновой смеси над катализатором образуется *фталевый ангидрид*:



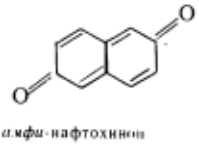
Производные нафталина. Из многочисленных производных нафталина следует отметить *нафтохиноны*, которые существуют в трех изомерах:



α-нафтохинон

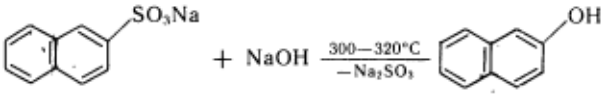


β-нафтохинон



амфи-нафтохинон

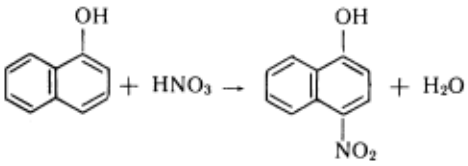
При сплавлении нафталинсульфокислот со щелочами могут быть получены нафтолы (α- и β-), которые являются аналогами фенолов:



β-нафтол

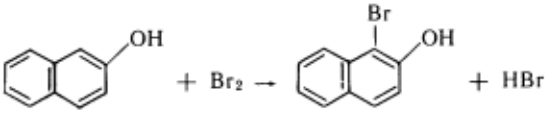
Нафтолы обладают всеми характерными для фенолов общими свойствами. Однако гидроксильная группа в нафтолах более подвижна, чем у фенолов.

При реакциях электрофильного замещения в кольце, имеющем в α-положении гидроксильную группу, реагент атакует 4-е положение:



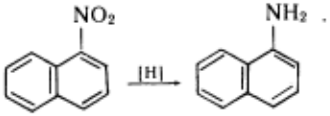
4-нитро-α-нафтол

Если в реакцию электрофильного замещения вступает β-нафтол, то реагент становится только в α-положение:



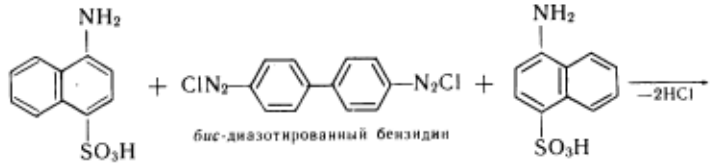
1-бром-β-нафтол

При восстановлении α-нитронафталина образуются соответствующие *α-нафтиламины*:

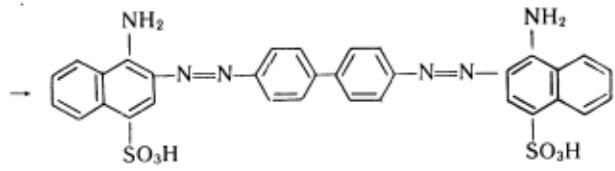


α-нафтиламин

Сульфированием α-нафтиламина получают *нафтионовую кислоту* (1-нафтиламин-4-сульфокислота). Она используется при синтезе некоторых азокрасителей, например индикатора *конго красного*:

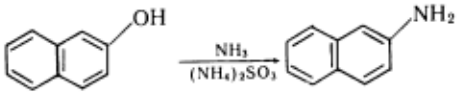


бис-диазотированный бензидин



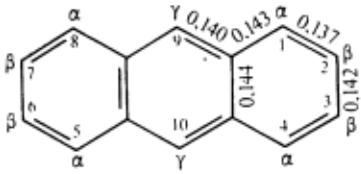
конго красный

Получение *β-нафтиламинов* — более сложный процесс. Обычно они образуются из β-нафтола при его нагревании под давлением с аммиаком и сульфитом аммония:



§ 23. Антрацен и его производные

Антрацен — система, состоящая из трех конденсированных бензольных ядер, лежащих в одной плоскости (приведена длина связей в нм):

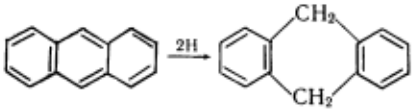


Положения 1, 4, 5 и 8 называются α-положением; положения 2, 3, 6 и 7 — β-положением. Положения 9 и 10 выделяют особо и называют γ-положением.

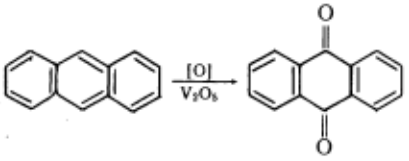
Антрацен — кристаллическое вещество с $t_{пл} = 213°C$. Получают его из антраценовой фракции каменноугольной смолы.

Являясь ароматической системой, антрацен в то же время в химическом отношении обладает бóльшей непредельностью, чем нафталин, а тем более, чем бензол. Особенно активны в его молекуле положения 9 и 10 (*мезо*-положения), так как они находятся под влиянием двух бензольных ядер.

Антрацен вступает в реакции присоединения и окисления, затрагивая при этом положения 9 и 10:

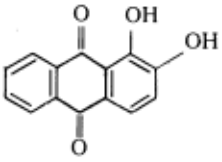


дигидроантрацен



антрахинон

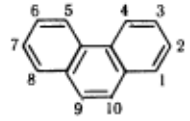
Антрахинон и его многочисленные производные — важные органические соединения. Например, 1,2-диоксиантрахинон известен как краситель *ализарин*:



Ализарин — самый распространенный из диоксиантрахиноновых красителей. Он применяется для крашения шерсти и хлопка, в ситцепечатании, а также при изготовлении пигментов для малярных красок и т. д. Ализарин является протравным красителем. По алюминиевой протраве он красит в ярко-красный цвет, по хромовой — в коричневый, в по железной — в фиолетовый.

Впервые ализарин был выделен из корня марены, которую культивировали на побережье Средиземного моря. Немецкие химики Гребе и Либерман установили химическое строение ализарина, а затем, исходя из антрацена, синтезировали его (1869). Это был первый синтез природного красителя. Высоко оценивая этот факт, Ф. Энгельс говорил: «Химические вещества, образующиеся в телах животных и растений, оставались такими «вещами в себе», пока органическая химия не стала приготовлять их одно за другим; тем самым «вещь в себе» превращалась в вещь, для нас, как, например, ализарин, красящее вещество марены, которое мы теперь получаем не из корней марены, выращиваемой в поле, а гораздо дешевле и проще из каменноугольного дегтя»*.

Изомерный антрацену углеводород, который состоит из трех сконденсированных циклов, называется *фенантреном*:

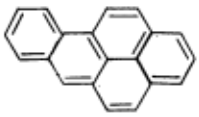


Его выделяют из каменноугольной смолы.

---

* **Маркс К., Энгельс Ф.** Соч. 2-е изд., т. 21, с. 284.

В некоторых высококипящих фракциях каменноугольной смолы содержатся еще более сложные многоядерные соединения, которые включают пять, шесть и более бензольных колец. Многие из них способны вызывать профессиональные заболевания — экзему и рак кожи. Такие заболевания встречаются, например, у трубочистов, укладчиков асфальта, которые часто сталкиваются по характеру своей работы с веществами, содержащими соединения, называемые *канцерогенами* (от лат. cancer — рак). К таким соединениям в первую очередь относится 1,2-*бензпирен*:



а также β-*нафтиламины* и *бензидин*.

Поэтому при работе с каменноугольной смолой и некоторыми органическими веществами, применяемыми в строительстве, — гудроном, битумом, дегтями, асфальтами и др. — необходимо строгое соблюдение техники безопасности: работать следует в спецодежде и прежде всего в рабочих рукавицах.

§ 24. Небензоидные ароматические системы

При рассмотрении бензола и его производных было отмечено, что их ароматические вещества зависят в первую очередь от равномерного распределения π-электронной плотности между всеми углеродными атомами в молекуле.

С формальной точки зрения, бензол — *циклогексатриен*. Рассуждая таким образом, можно было ожидать появления ароматических свойств и у аналогов бензола — *циклобутадиена* и *циклооктатетраена*. Однако циклобутадиен — соединение чрезвычайно неустойчивое и в свободном состоянии неизвестное*. Что же касается циклооктатетраена, то это соединение лишено плоской структуры, а значит, и ароматических свойств. Оно ведет себя как типичное непредельное соединение. Кроме того, оба эти соединения не отвечают правилу Хюккеля о необходимом числе π-электронов в ароматической системе $(4n+2)$. Но восьмиуглеродная система может стать ароматической, если она приобретает два электрона:



двузарядный циклооктатетраенильный анион

Такие соединения, как *циклопентадиен* и *циклогептатриен*, хотя и не обладают ароматическим характером и ведут себя как ненасыщенные вещества, могут образовывать ионы с типичными ароматическими свойствами. Так, циклопентадиен, отщепляя протон и сохраняя при этом электронную пару, превращается в ароматический *циклопентадиенильный* анион, имеющий секстет электронов:

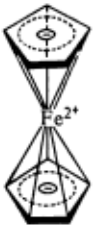
* Однако комплекс циклобутадиена с трикарбонилом железа — довольно устойчивое соединение, обладающее ароматическим характером.



Этот анион можно изобразить и так:



Циклопентадиенильный анион образует с катионами таких металлов, как железо, кобальт и др., интересные соединения. Одним из таких веществ, обладающих ароматическими свойствами, является *ферроцен* (бициклопентадиенилжелезо). Он относится к органическим производным переходных элементов. Ферроцен имеет «сандвичевую» («бутербродную») структуру: два циклопентадиенильных кольца заключают между собой атом двухвалентного железа. Вся эта система связывается единой молекулярной орбиталью обобществленных электронов:

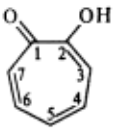


Циклогептатриен в отличие от циклопентадиена, наоборот, легко образует ароматический катион. Он называется *тропилиевым катионом*:



В этом катионе также создается секстет π-электронов, которые равномерно распределены между всеми углеродными атомами.

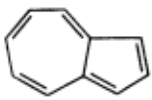
Другой интересной циклической ароматической системой является семичленный цикл с сопряженными двойными связями — *трополон* (циклогептатриен-2,4,6-ол-2-он-1):



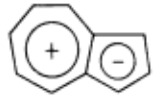
При формальной ненасыщенности это соединение почти не вступает в реакции присоединения и не проявляет свойств, характерных для карбонильной группы.

Ароматическими свойствами обладает и углеводород, состоящий из двух конденсированных циклов (пяти- и семичленного) — *азу-*

лен (I). В молекуле азулена содержится 10 π-электронов; при переходе одного из них от семичленного кольца к пятичленному возникает биполярная структура с секстетом π-электронов в каждом кольце (II):



I

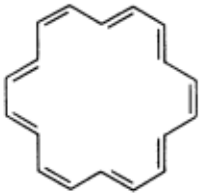


II

Существует и самая «маленькая» ароматическая система, содержащая всего два π-электрона, — это *катион циклопропенилия*:



Имеются, однако, и огромные ароматические системы, которые содержат, например, 18 π-электронов. Это *аннулен* (циклооктадеканонаен), имеющий устойчивую плоскую структуру:



ГЛАВА X

Поверхностно-активные вещества

Органические вещества, снижающие поверхностное натяжение (поверхностную энергию) вследствие адсорбции на границе раздела фаз, называются поверхностно-активными веществами (сокращенно ПАВ). Такие соединения широко применяются во многих отраслях народного хозяйства — в строительной индустрии и металлообработке, в горнохимической и угольной промышленности, в нефтедобыче и нефтепереработке, легкой и пищевой промышленности, машиностроении и радиотехнике, медицине и химической промышленности, транспорте и сельском хозяйстве.

§ 1. Общая характеристика ПАВ. Классификация

Поверхностно-активные вещества имеют *дифильное* строение, т. е. они содержат в молекулах одновременно *гидрофобную* и *гидрофильную* группы. В качестве гидрофобной группы обычно выступает

углеводородный радикал, содержащий 10—18 углеродных атомов, чаще всего линейного строения. К гидрофильным группам могут относиться —COOH, —COONa, —SO_3Na, —OH, —NH_2 и др. Если гидрофобные группы не растворяются в воде и стараются «оттолкнуться» от нее, то гидрофильные, наоборот, легко взаимодействуют с ней. В связи с этим молекулы поверхностно-активных веществ, например мыла, располагаются на границе раздела фаз (в поверхностном слое) таким образом, что гидрофильные группы направлены к воде и растворены в ней, а гидрофобные — выталкиваются из нее. Чаще всего молекулу поверхностно-активного вещества изображают в виде палочки с утолщением на конце. Тогда расположение молекул ПАВ на границе раздела фаз будет иметь вид, изображенный на рис. 34.

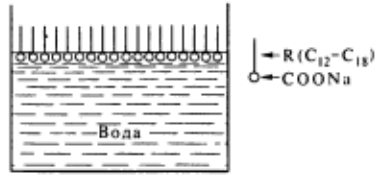


Рис. 34. Распределение молекул ПАВ (например, мыла) на поверхности воды

Все поверхностно-активные вещества делятся на две большие группы: *ионогенные* и *неионогенные*. В свою очередь ионогенные ПАВ в зависимости от характера образующихся при диссоциации в водных растворах длинноцепочечных ионов можно разделить на *анионоактивные* и *катионоактивные*. Кроме того, имеются еще и *амфолитные*, или *амфотерные*, ПАВ, которые содержат в молекуле две активные группы — анион и катион. Основой для получения ПАВ могут служить нормальные парафины, α-олефины с прямой цепью и высокомолекулярные спирты (ВЖС).

§ 2. Анионоактивные ПАВ

Из поверхностно-активных веществ бóльшую по численности группу составляют анионоактивные ПАВ. Они широко применяются для производства синтетических моющих средств (СМС).

Анионоактивными ПАВ называют такие, которые диссоциируют в водных растворах на длинноцепочечные анионы, обеспечивающие поверхностную активность этих растворов, и катионы, влияющие только на растворимость этих веществ. К таким веществам относятся обычные мыла, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты и др.

Рассмотрим подробнее эти соединения.

Мыла — калиевые или натриевые соли высших жирных кислот (C_{12}—C_{18}), обладающие поверхностно-активными свойствами. Их существенным недостатком является сравнительно плохая моющая способность в жесткой воде. Подробно о их свойствах см. гл. III, § 24.

Алкилсульфонаты получают с помощью реакций сульфохлорирования или сульфоокисления предельных углеводородов C_{12}—C_{16} (см. гл. I, § 5). Их можно также синтезировать из олефинов присоединением к ним гидросульфита натрия:

$$R—CH=CH_2 + NaHSO_3 \rightarrow R—CH_2—CH_2—SO_3Na$$

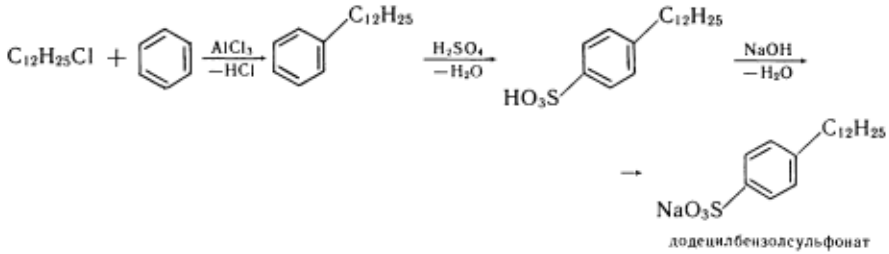
или окислением тиолов (меркаптанов) и последующей нейтрализацией полученных сульфокислот:

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2S \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}SH \xrightarrow{[O]} R{-}CH_2{-}CH_2{-}SO_3H \xrightarrow{NaOH} \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}SO_3Na$$

Алкилсульфонаты широко используются в составе СМС. Они обладают высокой эмульгирующей и смачивающей способностью.

Алкиларилсульфонаты (сульфонолы) проявляют высокую поверхностную активность. Они химически устойчивы, сравнительно дешевы и эффективны. В качестве ПАВ применяются моно- и диалкилбензолсульфонаты и моно- и диалкилнафталинсульфонаты.

Синтез алкиларилсульфонатов осуществляется в две стадии: вначале получают алкилированные углеводороды, а затем их сульфируют олеумом или триоксидом серы (серным ангидридом) в бензольное ядро. Полученные продукты нейтрализуют раствором едкого натра:



додецилбензолсульфонат

Поверхностно-активные свойства алкиларилсульфонатов зависят от длины алкильной цепи, ее строения и положения в ароматическом ядре. Алкиларилсульфонаты с разветвленной алкильной цепью лучше понижают поверхностное натяжение, чем их гомологи нормального строения. Однако они труднее подвергаются биологическому разложению, что ограничивает их производство и применение. Хорошей растворимостью и моющей способностью обладают алкиларилсульфонаты с алкильной цепью, содержащей 12—15 углеродных атомов.

Алкилсульфаты могут быть получены сульфатированием высших жирных спиртов (ВЖС) с последующей нейтрализацией. Так получаются первичные алкилсульфаты:

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R{-}CH_2{-}OSO_3H \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} R{-}CH_2{-}OSO_3Na$$

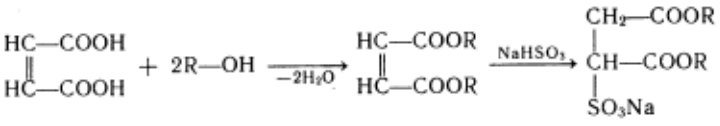
Вторичные алкилсульфаты можно получать из олефинов при действии на них концентрированной серной кислоты. Нейтрализацией образовавшихся кислот получают соответствующие соли:

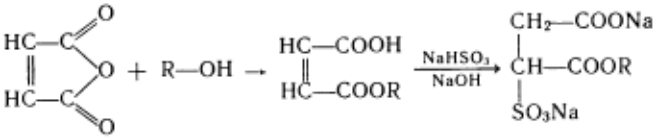
$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons R{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OSO_3H \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} R{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OSO_3Na$$

Как первичные, так и вторичные алкилсульфаты с C_{12}—C_{16} характеризуются прекрасными моющими свойствами, значительно превос-

ходя в этом отношении обычные мыла. Они дают обильную пену и понижают поверхностное натяжение. Их растворимость уменьшается с ростом молекулярной массы. При этом гидрофильные группы (—SO_3Na), расположенные в середине цепи, улучшают смачивающую способность, а стоящие на концах — моющее действие.

Из других анионоактивных веществ можно отметить *натриевые соли эфиров сульфоянтарной кислоты* (сульфосукцинаты), получаемые из малеиновой кислоты или ее ангидрида. Они применяются в качестве смачивателей, причем эта способность, а также их растворимость понижаются с увеличением числа углеродных атомов в радикале R:



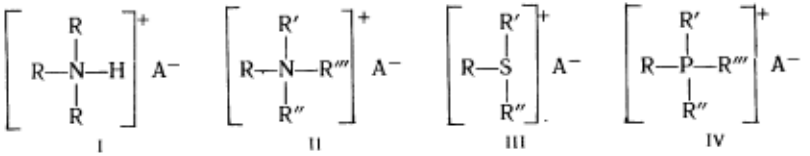


Свойства этих эфиров также зависят от степени этерификации. Моноэфиры сульфоянтарной кислоты с C_{12} и выше обладают моющими свойствами.

§ 3. Катионоактивные ПАВ

Катионоактивные ПАВ диссоциируют в водных растворах с образованием более объемного, чем у анионоактивных веществ, катиона, который обусловливает поверхностную активность растворов.

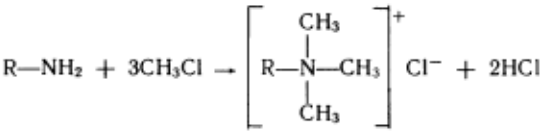
К катионоактивным веществам относятся аминосоединения (I), аммониевые (II), сульфониевые (III) и фосфониевые соединения (IV):



Здесь R′, R″, R‴ — алифатические радикалы с C_{10}—C_{18}, или арилалкилы; A — анионы (галоген, сульфат-ион, ацетат-ион или гидроксил).

Катионоактивные вещества обычно получают из высших первичных аминов, которые при взаимодействии с галогеналкилами обра-

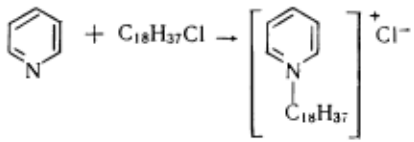
зуют водорастворимые катионоактивные четвертичные аммониевые соединения (здесь R — от C_{12} до C_{18}):



Катионоактивные вещества по сравнению с анионоактивными и неионогенными вырабатываются в промышленности в меньшем количестве.

Четвертичные аммониевые соединения понижают поверхностное натяжение, обладают хорошей эмульгирующей и смачивающей способностью, но пенообразующая и моющая способность их незначительна. Для получения препаратов, обладающих одновременно хорошими моющими и дезинфицирующими свойствами, четырехзамещенные аммониевые соединения смешивают с неионогенными ПАВ.

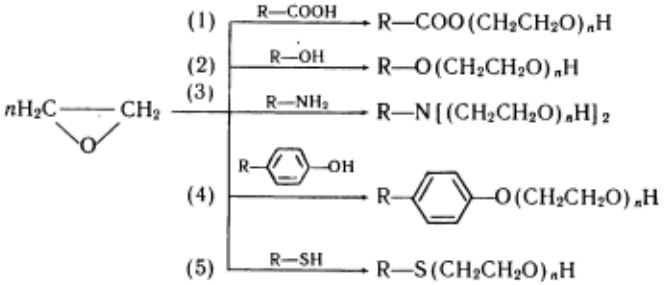
Катионоактивные вещества могут быть получены также на основе пиридина:



§ 4. Неионогенные и амфолитные ПАВ

Неионогенные ПАВ в водном растворе не образуют ионов. Их растворимость в воде обусловлена функциональными группами, имеющими гидрофильный характер. В отличие от ионогенных ПАВ в гомологических рядах этих соединений может изменяться не только гидрофобная, но и гидрофильная часть молекулы. Этим и объясняется большое разнообразие их свойств.

Большинство неионогенных ПАВ получают взаимодействием оксида этилена со спиртами, кислотами, аминами, тиолами, алкилфенолами и др.:



Полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов (4) — самая многочисленная и распространенная группа неионогенных ПАВ. На их основе в СССР вырабатываются препараты ОП-4, ОП-7, ОП-10, ОП-20. Первый препарат хорошо растворяется в нефтяных маслах и различных органических средах, а остальные три — в воде. Цифры 4, 7, 10 и т. д. показывают число молей оксида этилена, затраченных на алкилирование. Следует, однако, отметить, что ОП-7 и ОП-10 трудно поддаются биологическому разложению.

К неионогенным ПАВ относятся моно- и диэфиры сахарозы, которые по моющей способности не уступают додецилбензолсульфонату, а в жесткой воде даже превосходят его. Эти эфиры не токсичны и не имеют запаха и вкуса. Они легко разрушаются бактериями в сточных водах. Все это позволяет применять их в пищевой и фармацевтической промышленности.

Неионогенные вещества обладают высокой поверхностной активностью. Их смачивающая способность повышается с увеличением длины полиоксиэтиленовой цепи, однако до известного предела.

Амфолитные (амфотерные) ПАВ содержат одновременно анионо- и катионоактивные группы. Амфолитные ПАВ можно сравнить с амфотерными неорганическими солями. Они могут быть синтезированы из высших жирных аминов конденсацией их с оксидом этилена и последующим сульфатированием:

$$R{-}NH_2 + H_2C\!-\!CH_2 \rightarrow R{-}NHCH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R{-}NHCH_2CH_2OSO_3H$$

(O)

или взаимодействием аминов с хлоруксусной кислотой:

$$R{-}NH_2 + ClCH_2COOH \xrightarrow[-HCl]{} R{-}NHCH_2COOH$$

Выпускаемый в промышленности додецил-β-аланин $C_{12}H_{25}NHC_2H_4COOH$ образуется присоединением высшего амина к эфиру акриловой кислоты с последующим гидролизом образующегося аминоэфира:

$$C_{12}H_{25}NH_2 + CH_2{=}CH{-}COOCH_3 \rightarrow C_{12}H_{25}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-CH_3OH]{H_2O} C_{12}H_{25}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

В кислой среде эти ПАВ ведут себя как катионы, а в щелочной — как анионы:

$$R{-}NH{-}CH_2{-}COOH \begin{cases} \xrightarrow{H^+} R{-}\overset{+}{N}H_2CH_2COOH \\ \xrightarrow{OH^-} R{-}NHCH_2COO^- + H_2O \end{cases}$$

Амфолитные ПАВ хорошо растворимы в воде, но их растворимость уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в цепи. Они являются ингибиторами коррозии, а также обладают солюбилизирующей способностью по отношению к органическим соединениям и диспергирующей способностью в отношении пигментов.

В последнее время все шире применяются высокомолекулярные ПАВ. Это растворимые карбо- и гетероцепные полимеры ионогенного или неионогенного типа. К ним могут относиться природные соединения (белки, пектиновые вещества), производные целлюлозы и синтетические полимеры. Высокомолекулярные ПАВ получают в основном из полимеров путем полимераналогичных превращений (см. гл. XIV, § 1).

§ 5. Синтетические моющие средства (детергенты)

Мылом как моющим средством люди пользуются давно. Однако обычные мыла, как уже говорилось, обладают рядом существенных недостатков. Кроме плохой моющей способности в жесткой воде все мыла в ней частично гидролизуются с образованием свободной высшей кислоты и щелочи, которая оказывает вредное действие на многие ткани. Кроме того, мыловаренная промышленность потребляет огромное количество ценных пищевых жиров. Поэтому для бытовых и технических целей для очистки стеклянных, металлических, керамических и окрашенных поверхностей, огромных площадей строительных деталей и конструкций и т. д. в последние годы применяются синтетические моющие средства (СМС) — *детергенты*. Это объясняется также и высокой моющей способностью последних по сравнению с мылами и более низкой себестоимостью и доступностью сырья для их производства.

Моющие вещества в чистом виде практически не применяются. Для получения СМС используют композиции, которые включают в свой состав кроме моющих веществ еще и различные активные добавки — органические и неорганические, — усиливающие действие СМС. Из органических добавок наибольшее распространение получила *карбоксиметилцеллюлоза* (КМЦ) (см. гл. VI, § 21). Она препятствует повторному оседанию загрязнений на тканях (ресорбции). С этой целью можно использовать *поливинилпирролидон*. Полезной добавкой является и *этилендиаминотетрауксусная кислота*, применяемая для умягчения воды. Белизну тканей можно повысить с помощью *оптических отбеливателей* — производных стильбена, кумарина, пиразолина, имидазола и других гетероциклов. Молекулы оптических отбеливателей способны поглощать УФ-излучение в области 300—400 нм и преобразовывать его в видимые лучи с длиной волны 400—500 нм (флуоресценция). Поэтому ткань с желтизной, обработанная СМС, содержащими оптические отбеливатели, кажется ярко-белой. Необходимо отметить, что некоторые отбеливающие вещества, введенные в полимерные материалы, повышают устойчивость последних к фотохимической деструкции.

Для повышения пеноустойчивости и моющего действия СМС часто применяют алкилоламиды — соединения общей формулы $R—C(=O)N(C_2H_4OH)_2$, где $R—C_{10}—C_{14}$.

Бóльшую часть в композициях моющих средств составляют неорганические добавки. Это прежде всего соли слабых минеральных кислот: карбонат и гидрокарбонат натрия, силикаты натрия различного состава, пирофосфаты натрия и калия, триполифосфат натрия и гексаметафосфат натрия. Щелочные добавки усиливают моющую способность растворов СМС, повышают пенообразование, умягчают воду. Одновременно эти добавки снижают себестоимость моющих средств. Добавляют и пероксидные соли, например перборат натрия ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$), обладающие отбеливающим и дезинфицирующим свойствами за счет выделения атомарного кислорода в щелочной среде.

Нейтральные натриевые соли сильных минеральных кислот — сульфат и хлорид натрия — предотвращают комкование СМС при хранении.

Удачное сочетание этих веществ при составлении композиций позволяет получать моющие средства с хорошими свойствами. В настоящее время известно большое число отечественных СМС различного назначения: «Астра», «Кристалл», «Нептун», «Альфия», «Ива», «Фея», «Дон», «Новость», «Лотос», «Эра», «Радуга», «Луч», «Лабомид-101», «Лабомид-203», «Темп-100» и «Витол». Последние четыре применяются для технических целей.

§ 6. Физико-химические основы моющего действия ПАВ

Рассмотрим механизм действия поверхностно-активных веществ в растворе*. Каждая молекула, находящаяся в растворе, испытывает одинаковое воздействие со стороны всех окружающих ее молекул. При этом все силы, действующие на молекулу, взаимно уравновешиваются. Если же молекула находится на границе раздела фаз (например, вода — воздух), то эти силы действуют на нее только с одной стороны и равнодействующая этих сил, направленная внутрь раствора, будет стараться втянуть эту молекулу в жидкость, стремясь, таким образом, придать поверхности минимальные размеры. Силы, вызывающие поверхностное натяжение, приводят к образованию поверхностной пленки. Поэтому капля любой жидкости стремится принять форму шара, так как эта форма обладает минимальной поверхностью.

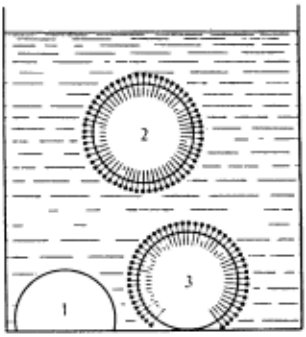


Рис. 35. Упрощенное изображение моющего действия ПАВ:

1 — прилипшая к поверхности частица жира (грязи); 2 — отрыв частицы от поверхности и переход ее в моющий раствор; 3 — адсорбция молекул ПАВ на частице

Поверхностно-активные вещества, растворенные в воде, вызывают значительное уменьшение поверхностного натяжения раствора. Молекулы ПАВ, растворяясь, ориентированно адсорбируются на поверхности (см. рис. 34), образуя новый поверхностный слой с особыми физико-химическими свойствами. При этом поверхностное натяжение воды уменьшается, так как мономолекулярный слой, покрывающий ориентированно поверхность воды, обладает более низкой энергией.

Поверхностное натяжение препятствует быстрому и полному смачиванию текстильных волокон или других загрязненных поверхностей. Для увеличения смачивающей способности воды необходимо уменьшить силы поверхностного натяжения. С этой целью и применяют синтетические моющие вещества, которые улучшают смачивание гидрофобных поверхностей (жирных пятен, сажи, металлической пыли и др.). По смачивающей способности алкилсульфаты занимают промежуточное положение между обычными мылами и алкилсульфонатами, у которых смачивающая способность наилучшая.

Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности ткани и на частицах грязи (жира), проникая в зазоры между ними (рис. 35). Полностью покрытая адсорбированными молекулами ПАВ частица отделяется от поверхности ткани и переходит в раствор. При этом важную роль играет пенообразование. Одним из важных свойств моющих веществ является способность их растворов образовывать устойчивые эмульсии с маслами. Частицы жировой эмульсии, прилипая к пузырькам пены, удаляются вместе с ней из раствора. Нельзя не учитывать и роль электрических зарядов. Текстильные волокна и частицы грязи в воде, заряженные отрицательно за счет адсорбции отрицательных анионов высших жирных кислот и гидроксильных групп, отталкиваются друг от друга, что также способствует моющему действию раствора.

§ 7. Применение ПАВ в строительстве

Большое внимание уделяется применению ПАВ в производстве строительных материалов и в строительстве.

Прежде всего следует сказать о применении ПАВ в качестве добавок (0,1—0,2%) в бетоны и цементные растворы для улучшения их свойств. Под влиянием этих добавок достигается лучшая пластичность и текучесть бетонных смесей, происходит более равномерное их перемешивание. Это позволяет уменьшить количество воды при затворении цемента с сохранением подвижности бетонной смеси. Одно-

* Этот процесс более подробно рассматривается в курсе физической и коллоидной химии.

временно уменьшается объем капиллярной пористости, что замедляет кинетику капиллярного подсоса и снижает общее водопоглощение материала. Таким образом, под действием ПАВ изменяется структура строительных материалов, приводящая к изменению их свойств.

Применение ПАВ на 10—20% сокращает расход цемента на приготовление бетонных смесей. При сегодняшних масштабах и темпах строительства это позволяет экономить многие сотни тысяч тонн цемента. Введение ПАВ в растворы бетонов уменьшает также развитие деструктивных процессов, усиливающихся с понижением температуры. Таким образом, с помощью ПАВ можно повысить морозостойкость и улучшить структуру отвердевших цементных материалов.

Не менее важна роль ПАВ в повышении прочности и долговечности отвердевших бетонов и растворов. Бетоны и строительные растворы, представляющие собой капиллярно-пористые тела, обладают гидрофильными свойствами. Это нежелательно сказывается на бетонных, железобетонных и каменных конструкциях, вызывая их коррозию при эксплуатации. Однако разрушающего действия влаги и некоторых агрессивных водных растворов можно избежать, используя специальные гидрофобно-пластифицирующие поверхностно-активные добавки, которые не только пластифицируют бетон, но и гидрофобизируют его. Уменьшение водопроницаемости бетона облегчает строительные работы, в частности, позволяет создавать большие бетонные блоки для гидротехнических сооружений.

Многие поверхностно-активные добавки, в основном неионогенного типа, например ОП-10 и др., замедляют процесс схватывания бетонных смесей, повышая их «жизнеспособность». Насколько это важно, знает каждый строитель.

В последние годы в строительстве широко применяются легкие бетоны на пористых заполнителях, например на керамзите. Разработан ряд эффективных ПАВ, используемых для производства керамзитобетона, пеногипса, пеноглинных материалов и др. В этом случае роль ПАВ сводится к воздухововлекающему и гидрофобизирующему действию. К таким ПАВ относятся полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов, натриевые мыла смоляных кислот (например, канифольное мыло) и относительно дешевые омыленные древесные пеки. Применение таких воздухововлекающих добавок позволяет получать отвердевшие материалы с меньшей теплопроводностью. Кроме того, эти добавки могут выполнять роль пластификаторов для улучшения удобоукладываемости и повышения плотности бетона.

При получении алебастра в качестве замедлителей можно применять мыла и сульфированные анионные ПАВ. При изготовлении легких гипсовых стеновых плит наиболее пригодны небольшие добавки бутилнафталинсульфоната или додецилбензолсульфоната, а последующая обработка катионоактивными ПАВ еще более улучшает качество этих покрытий.

Использование ПАВ (особенно анионоактивных) в производстве огнеупорных кирпичей и керамических изделий делает их более плотными и прочными. ПАВ способствуют также измельчению технического глинозема при изготовлении корундовых огнеупоров.

Некоторые ПАВ (катионоактивные вещества или, чаще, лигнинсульфонаты) применяются в строительстве грунтовых работ и аэродромов в качестве стабилизаторов почв. Добавление ПАВ к битумным дорожным и изоляционным покрытиям при строительстве асфальтовых дорог увеличивает адгезию битума к покрываемым поверхностям. Это повышает прочность, водоустойчивость и долговечность дорожных покрытий во много раз. При строительстве щебеночных и асфальтобетонных дорог для увеличения адгезии асфальта к минеральным заполнителям применяют катионоактивные ПАВ (алкилнафталинсульфонаты и смеси их с нефтяными сульфонатами). Для уплотнения структуры грунтов используют в качестве пластификаторов катионоактивные ПАВ и сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ).

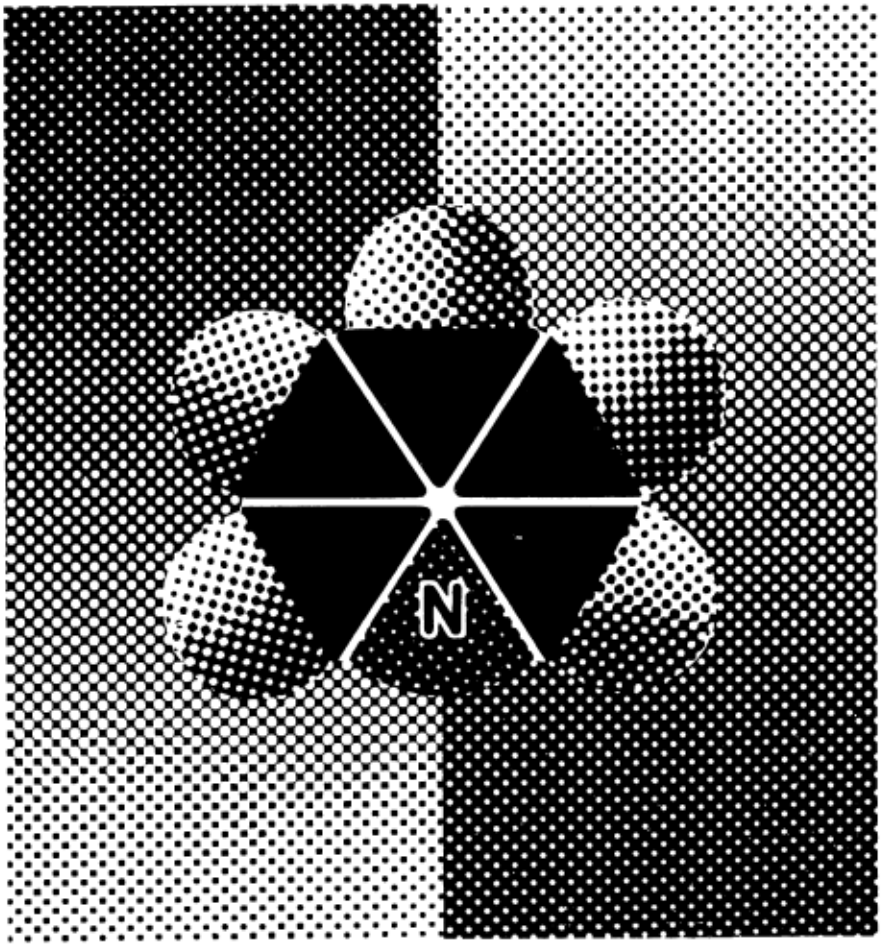
С помощью ПАВ можно интенсифицировать процесс помола цемента, известняка и комовой извести в шаровых мельницах.

ПАВ вводят в водоэмульсионные краски в качестве диспергаторов и смачивателей. Особенно широко они применяются как моющие средства для устранения загрязнений на полимерных, деревянных, стеклянных, металлических и других поверхностях, для снятия масляных красок с малярных инструментов и т. д.

3.

Гетероциклические соединения

Классификация и номенклатура гетероциклов
Общая характеристика гетероциклических соединений
Пятичленные гетероциклы
Шестичленные гетероциклы
Конденсированные системы из гетероциклов
Понятие об алкалоидах



Циклические соединения, у которых циклы образованы не только углеродными атомами, но и атомами других элементов — *гетероатомами* (O, S, N), — называются *гетероциклическими*.

Ранее мы уже встречались с некоторыми циклическими соединениями, содержащими в циклах атомы различных элементов: оксид этилена, лактоны, лактамы, циклические формы сахаров и т. д. Однако эти вещества из-за их относительной неустойчивости не считают строго гетероциклическими. Они легко образуются из соединений с открытой цепью и так же легко, размыкая цикл, превращаются в исходные вещества. Гетероциклические же соединения в отличие от этих веществ — довольно прочные соединения.

Наибольшее значение имеют гетероциклы, содержащие атомы азота, кислорода и серы. Циклические системы с этими гетероатомами не только легко образуются, но и достаточно стабильны. Это связано с тем, что валентные углы между связями у этих гетероатомов мало отличаются от углов у атома углерода в первом и во втором валентных состояниях (sp^3-, sp^2-гибридизации). Поэтому включение таких атомов в цикл вместо углеродного атома мало влияет на устойчивость образовавшегося гетероцикла. Кроме того, сравнительная легкость такого включения объясняется соизмеримостью объемов гетероатомов с объемом CH_2-группы.

Гетероциклические соединения довольно широко распространены в природе. Огромное количество их получено с помощью органического синтеза, причем число их продолжает постоянно расти. Это привело к тому, что в области органической химии возник большой самостоятельный раздел — химия гетероциклических соединений.

Гетероциклы играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве и т. д. Они входят в состав витаминов, антибиотиков, алкалоидов, пигментов и многих животных и растительных клеток. Гетероциклические соединения, обладая весьма интересными и полезными свойствами, находят применение во многих областях промышленности: при производстве красителей и лекарственных веществ, полимерных и других материалов.

ГЛАВА XI

Пяти- и шестичленные гетероциклы

§ 1. Классификация и номенклатура гетероциклов

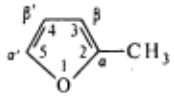
В состав цикла могут входить один, два, три и более гетероатомов. В зависимости от общего числа атомов, входящих в состав цикла, различают трех-, четырех-, пяти-, шестичленные гетероциклы и т. д. Среди этих соединений наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, что связано прежде всего с их устойчивостью, которая сохраняется при многих химических

реакциях и превращениях. В этом разделе будут рассмотрены именно такие гетероциклы.

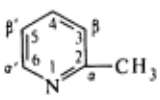
Все гетероциклические соединения делят на группы в зависимости от общего числа атомов в цикле, т. е. по размеру цикла. Каждая из этих групп, в свою очередь, подразделяется на подгруппы в зависимости от числа гетероатомов в цикле. Среди гетероциклических соединений часто встречаются и конденсированные системы из бензольного кольца и гетероцикла, а также из двух и более гетероциклов (бициклические гетероциклы).

Названия большинства гетероциклических соединений довольно сложны. При этом часто не соблюдаются единые номенклатурные требования. Допускается использование рациональной, систематической номенклатур и тривиальных названий.

Рациональная номенклатура для гетероциклов очень схожа с номенклатурой ароматических соединений. За основу берут название определенного гетероцикла — фурана, тиофена, пиррола, пиридина и т. д., а положение заместителей в них обозначают цифрами или буквами греческого алфавита. Так, в пятичленных гетероциклах положение 2 (5) обозначают буквой α (α′), а положение 3 (4) — β (β′). В шестичленных гетероциклах положения 2 (6), 3 (5) и 4 обозначают соответственно α (α′), β (β′) и γ. При этом нумерацию начинают с гетероатома (если их несколько, то нумеруют в порядке: O, S, NH, N). Например:

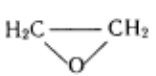


2-метилфуран
(α-метилфуран)



2-метилпиридин
(α-метилпиридин,
или α-пиколин)

Согласно систематической номенклатуре названия гетероциклов образуют из приставки, указывающей на природу гетероатома [**-окса-** (O), **-тиа-** (S), **-аза-** (N)], корня, обозначающего размер цикла [**-ир** (3), **-ет** (4), **-он** (5), **-ин** (6)], и суффикса, указывающего на предельность или непредельность гетероцикла (для предельных неазотистых **-ан**, предельных азотистых **-идин**, а для непредельных 3-членных циклов — суффикс **-ин** (с азотом) или **-ен** (без азота). Например:



оксиран, оксиран
(оксид этилена)

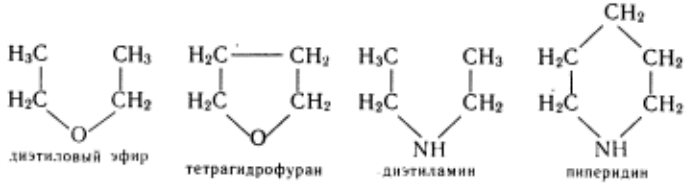


азаин, азин
(пиридин)

Для некоторых давно известных гетероциклов применяют тривиальные названия (пиррол, пиридин, индол, хинолин, пурин и др.).

§ 2. Общая характеристика и ароматический характер гетероциклических соединений

Свойства гетероциклических соединений зависят от природы гетероатома и характера связей в цикле. Если гетероциклы не имеют в кольце сопряженных двойных связей, то они по своим свойствам напоминают соответствующие ациклические соединения. Например, много общего в химическом поведении диэтилового эфира и тетрагидрофурана, диэтиламина и пиперидина:



Однако если в цикле имеется сопряженная система двойных связей, то такие гетероциклические соединения по своей устойчивости и химическим свойствам похожи на соединения ароматического ряда. Поэтому их называют *ароматическими гетероциклами.*

О сопряжении связей в некоторых гетероциклах можно судить по результатам рентгенографических измерений. Например, для фурана, тиофена и пиррола они показали, что С—С-связи значительно короче по сравнению с аналогичными связями в предельных углеводородах. В результате такого сопряжения кольцо цикла становится плоским. Но для того чтобы такая гетероциклическая система обладала ароматическими свойствами, необходимо еще и соответствие в ней общего числа π-электронов правилу Хюккеля $(4n+2)$.

Все эти условия хорошо выполняются для пяти- и шестичленных гетероциклических соединений, которые содержат замкнутую систему из шести π-электронов. Для пятичленных гетероциклов эта система состоит из четырех π-электронов двух двойных связей цикла и одной электронной пары гетероатома. В шестичленных гетероциклах (в частности, в пиридине) в сопряжении участвуют шесть π-электронов трех двойных связей (по одному от каждого из пяти углеродных атомов и один — от атома азота):

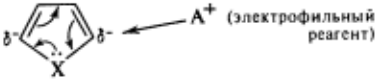


(здесь X — это NH, O, S).

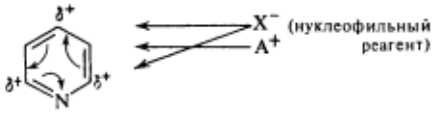
Такое обобществление π-электронов двойных связей цикла и *p*-электронов гетероатома, в результате чего образуется устойчивый электронный секстет, является энергетически выгодным. Например, для пиррола выигрыш энергии при этом составляет 100,5 кДж/моль. Поэтому замена атома углерода в состоянии sp^2-гибридизации (>C—H) в ароматическом ядре на атом азота в том же валент-

ном состоянии (=N—) практически не сказывается на ароматическом характере образующегося гетероцикла. Аналогичные пирролу или пиридину ароматические системы могут образовываться и с участием других гетероатомов, например кислорода (фуран), серы (тиофен).

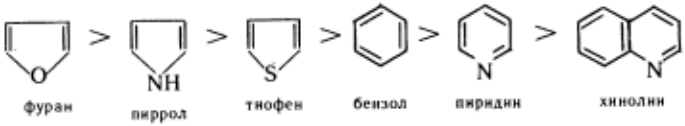
Гетероатомы, входящие в состав цикла, оказывают влияние на свойства гетероциклических соединений. В гетероциклах в отличие от молекулы бензола, как правило, наблюдается неравномерное распределение π-электронной плотности. Например, в пятичленных гетероциклах (в фуране, тиофене и пирроле) электронная плотность смещена от гетероатома в сторону кольца и максимальна в α-положениях. Это приводит к тому, что в α-положениях наиболее легко идет электрофильное замещение (S_E):



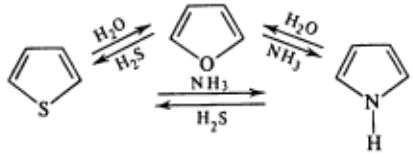
В шестичленных циклах (например, в пиридине) гетероатом, связанный с углеродом двойной связью, оттягивает на себя всю π-электронную плотность цикла. Поэтому электронная плотность в молекуле пиридина понижена в α- и γ-положениях. Это согласуется с предпочтительной ориентацией в эти положения реагентов при нуклеофильном замещении (S_N):



Пятичленные гетероциклические соединения, подобно бензолу и его производным, склонны в бóльшей степени к реакциям замещения. По легкости, с которой фуран, пиррол и тиофен вступают в реакции электрофильного замещения, их можно расположить в ряд (сравнивая при этом с бензолом и шестичленными гетороциклами):

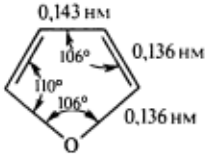


Для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом характерны реакции взаимного обмена гетероатомов. Это было показано Ю. К. Юрьевым при пропускании паров фурана в смеси с H_2S, NH_3 или H_2O над Al_2O_3 при температуре 400°С. В результате этой реакции происходит взаимное превращение циклов (реакция Ю. К. Юрьева):



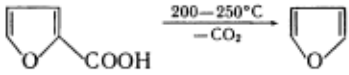
§ 3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Фуран и его производные

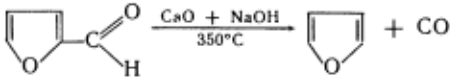


Фуран — бесцветная легкоподвижная жидкость с $t_{кип}=32°C$, малорастворимая в воде.

Получают фуран сухой перегонкой *пирослизевой* (2-фуранкарбоновой) кислоты:

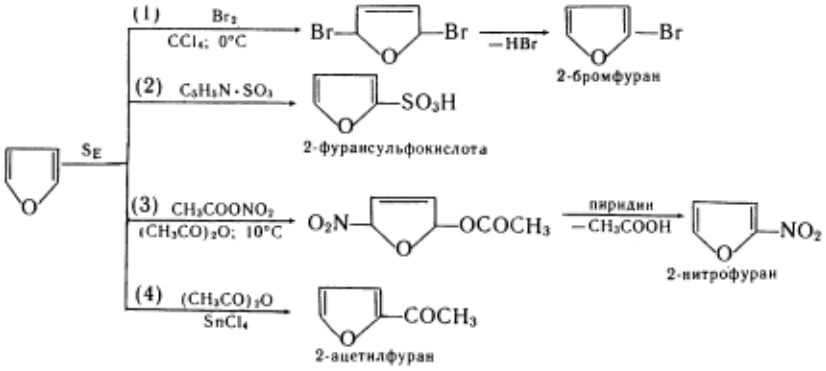


Для получения фурана можно использовать фурановый альдегид — *фурфурол:*



Ароматические свойства у фурана выражены в меньшей степени, чем у пиррола и тиофена. Это связано с тем, что бóльшая электроотрицательность атома кислорода по сравнению с азотом и серой значительно уменьшает равномерность распределения π-электронной плотности в фурановом кольце. В то же время реакции электрофильного замещения у фурана протекают легче, чем у бензола, пиррола и тиофена. Это связано с повышенной π-электронной плотностью в α- и α′-положениях фуранового кольца.

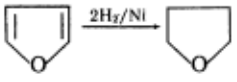
Ароматичность фурана, как и бензола, проявляется в реакциях электрофильного замещения: галогенирования, нитрования, сульфирования и др., которые идут довольно легко:



Взаимодействие фурана с галогенами (1) и ацетилнитратом в присутствии пиридина (3) протекает через образование промежуточных продуктов присоединения, которые затем превращаются соответственно в 2-галоген- и 2-нитрофураны.

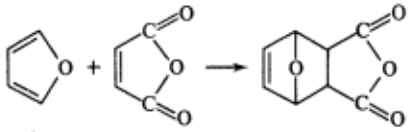
Фурановый цикл неустойчив к действию минеральных кислот. Так, под влиянием серной кислоты он осмоляется, а азотная кислота, разрушая цикл, окисляет фуран в малеиновую кислоту. Поэтому при сульфировании и нитровании этого гетероцикла подбирают более «мягкие» условия. При сульфировании используют комплексы пиридина или диоксана с SO_3 — пиридин- или диоксансульфотриоксид (2)*, предложенные для этих целей А. П. Терентьевым, а при нитровании — ацетилнитрат (3). В то же время к действию щелочей фурановый цикл достаточно устойчив, т. е. фуран проявляет *ацидофобные* свойства.

Фурановое кольцо содержит достаточно реакционноспособные двойные связи. Пониженная ароматичность фуранового кольца приводит к тому, что фуран легче, чем тиофен и пиррол, вступает в реакции присоединения. Например, при каталитическом гидрировании фуран превращается в *тетрагидрофуран:*



тетрагидрофуран

Подобно бутадиену, фуран, проявляя диеновую природу кольца, легко присоединяется к малеиновому ангидриду в положения 1,4 диеновой системы фуранового цикла:



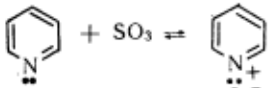
малеиновый ангидрид — ангидрид эндоксотетрагидрофталевой кислоты

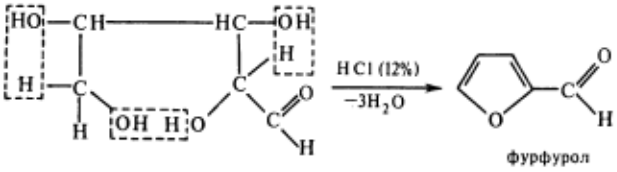
Таким образом, фуран обладает свойствами, промежуточными между свойствами ароматических соединений и обычного диена.

Фурфурол — важнейшее производное фурана, содержащее альдегидную группу. Легко получается при нагревании с разбавленными кислотами пентозансодержащих веществ (соломы, отрубей, подсолнечной лузги, кукурузных кочерыжек, древесных опилок и т. д.):

---

* Оксид серы (VI) растворяется в пиридине с образованием соли:

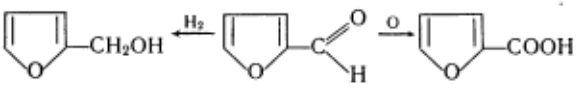




Фурфурол

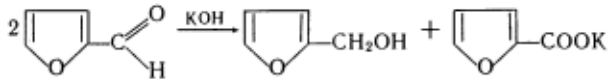
Фурфурол (от лат. furfur — отруби) — бледно-желтая жидкость с $t_{кип} = 162°C$, имеющая запах свежеиспеченного ржаного хлеба. Он быстро темнеет и осмоляется под действием воздуха, повышенной температуры и света.

Для фурфурола характерны практически все реакции ароматических альдегидов. Так, при окислении он превращается в пиролизевую кислоту, а при восстановлении — в *фуриловый спирт:*

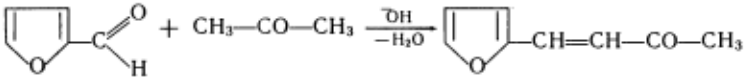


фуриловый спирт — фурфурол — пиролизевая кислота

При действии концентрированных щелочей фурфурол образует пиролизевую кислоту (соль) и фуриловый спирт (реакция Канниццаро):

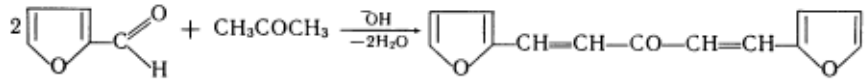


Вступает фурфурол и в реакции кротоновой конденсации с другими альдегидами и кетонами. Например, под влиянием разбавленных растворов щелочей (катализатор) фурфурол с ацетоном (в соотношении 1:1) дает *фурфурилиденацетон:*



фурфурилиденацетон

При соотношении фурфурола и ацетона 2:1 образуется *дифурфурилиденацетон:*



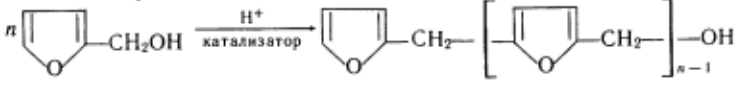
дифурфурилиденацетон

Такие реакции легко осуществляются и дают хорошие выходы продукта. Смесь образовавшихся ненасыщенных фурановых кетонов известна под названием *мономера ФА,* который применяется при производстве полимербетонов (см. гл. XV, § 19).

Фурфурол используется в качестве растворителя, при синтезе фурановых полимеров (см. гл. XV, § 14) и для других целей. Так, фурфурол вместе с мочевиной можно добавлять в полимербетон-

ную смесь в качестве связующего для повышения ее прочностных свойств и водостойкости.

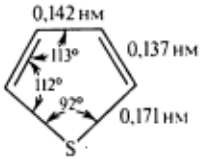
В производстве фурановых полимеров применяют также фуриловый спирт:



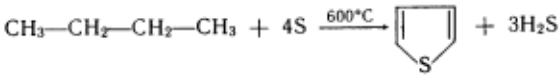
фуриловый спирт

Образующийся полимерный продукт применяется в качестве связующего для получения слоистых пластиков, антикоррозионных замазок с наполнителями. Полимеры на основе этого спирта являются самыми дешевыми продуктами. Они обладают многими ценными свойствами, в том числе высокой механической и термической устойчивостью. Они применяются в качестве покрытий и клеев. Было также обнаружено, что фуриловый спирт с солянокислым анилином может использоваться для придания бетонам и другим строительным материалам водо- и бензостойкости.

Тиофен — бесцветная жидкость с $t_{кип}=84°C$, содержится в каменноугольной смоле:

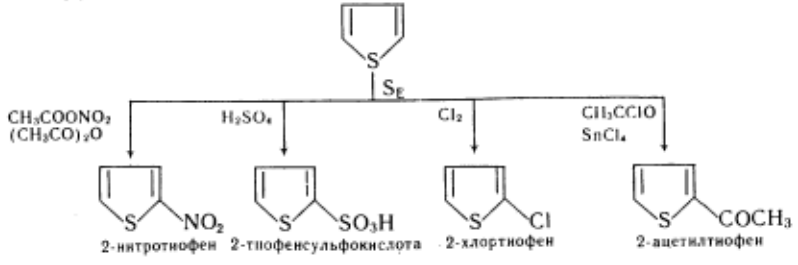


В промышленности тиофен получают из бутана (бутадиена или бутена) и паров серы:

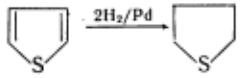


С тиофеном реакции электрофильного замещения протекают во много раз быстрее, чем с бензолом, но медленнее, чем с пирролом и фураном. Его высокая реакционная способность также связана с неравномерным распределением π-электронной плотности в кольце, которая, как и у фурана, повышена в α- и α′-положениях.

Тиофен — типичное ароматическое соединение. Его ароматические свойства выражены гораздо сильнее, чем у фурана и пиррола. Из рассматриваемых гетероциклических систем тиофен — самое устойчивое соединение. Он не разрушается кислотами (не проявляет ацидофобных свойств), легко нитруется, сульфируется и галогенируется, вступает в реакции Фриделя — Крафтса:

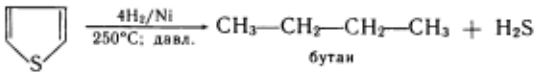


Тиофен довольно устойчив к действию окислителей и восстановителей. Он труднее гидрируется, чем фуран, но при каталитическом восстановлении образует *тетрагидротиофен* (тиофан):



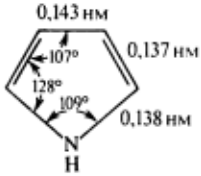
тиофан

Тиофен и его производные в значительных количествах содержатся в некоторых нефтях и бензоле, что, конечно, нежелательно. Для их удаления (обессеривания) применяют, например, обработку бензола концентрированной серной кислотой. С этой же целью можно использовать и каталитическое гидрирование, при котором тиофеновые производные превращаются в парафиновые углеводороды:

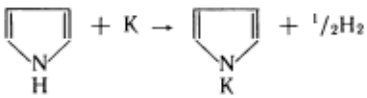


бутан

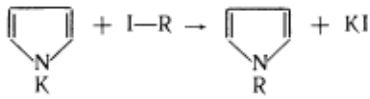
Пиррол — бесцветная жидкость с $t_{кип} = 130°C$, быстро темнеющая на воздухе в результате окисления:



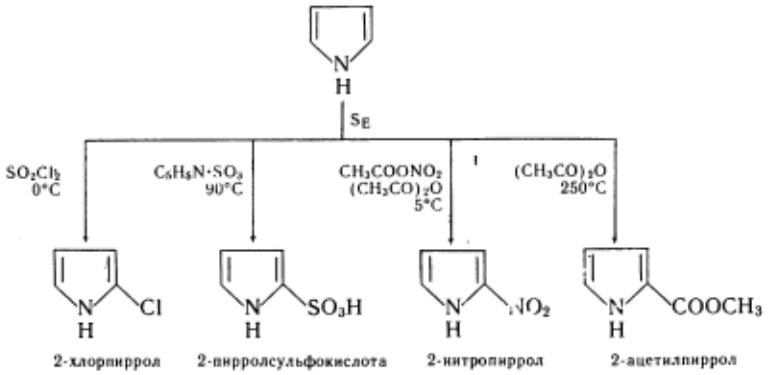
Пиррол содержится в каменноугольной смоле, из которой может быть выделен фракционной перегонкой. В промышленности пиррол получают из фурана и аммиака. Несмотря на формальное сходство с вторичным амином (присутствие NH-группы), основные свойства пиррола выражены очень слабо (с кислотами он не образует устойчивых солей). Это является следствием участия *p*-электронов азота в образовании единой π-электронной системы кольца. Пиррол — амфотерное соединение. Он даже проявляет слабокислые свойства ($pK_a \approx 16{,}5$), однако его кислотность слабее, чем у фенола. Так, реагируя с калием, пиррол образует соль — *пирролкалий:*



Эта соль при взаимодействии с галогеналкилами дает N-замещенные пиррола:

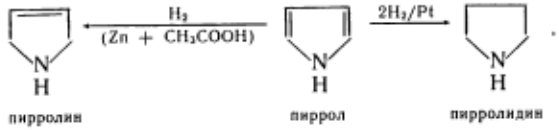


Распределение π-электронной плотности в молекуле пиррола также неравномерно. Эта плотность выше в α (α′)-положении. Поэтому при реакции электрофильного замещения, которая у пиррола протекает значительно легче, чем у бензола, реагенты становятся в эти положения. По реакционной способности пиррол находится между фураном и тиофеном:

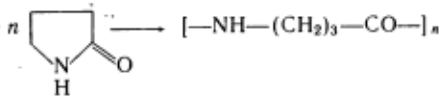


Пиррол, проявляя ацидофобные свойства, чрезвычайно чувствителен к действию кислот. Например, азотная или серная кислоты полностью его разрушают.

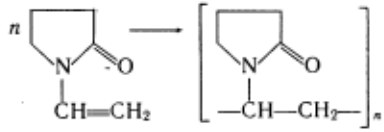
При восстановлении пиррола водородом в момент выделения образуется *пирролин,* а при каталитическом гидрировании — *пирролидин*:



Пирролин и пирролидин — сильные основания, образующие с кислотами прочные соли. Из производных пирролидина представляет интерес его карбонильное производное — *пирролидон* (лактам γ-аминомасляной кислоты). В присутствии щелочного катализатора это соединение образует линейный полимер («найлон-4»):



Еще одно производное пирролидина — N-*винилпирролидон* — при полимеризации превращается в *поливинилпирролидон:*

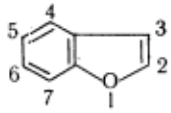


Этот полимер применяется как клеящий и связующий материал, а также используется в качестве заменителя плазмы крови (синтетическая плазма).

N-*Метилпирролидон* используется как растворитель природных и синтетических полимеров, красителей и лаков. Его употребляют для снятия старых красок. Он хорошо растворяет ацетилен (используется для выделения ацетилена из смеси газообразных углеводородов).

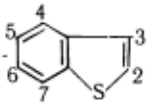
Следует отметить, что пиррол входит в состав многих биологически важных природных веществ — гемоглобина, хлорофилла.

Кумарон. Из более сложных производных фурана представляет интерес *кумарон* (α, β-бензофуран):

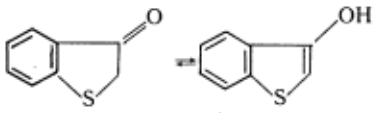


Кумарон — жидкость с $t_{кип}=175°C$, которая содержится в каменноугольной смоле. Под влиянием концентрированной серной кислоты кумарон полимеризуется с образованием *кумароновых полимеров,* которые в смеси с *инденовыми полимерами* (кумароно-инденовые полимеры) используют в технике и строительстве.

Тионафтен. Конденсированная система из тиофена и бензольного кольца называется *тионафтеном* (α, β-бензотиофен)



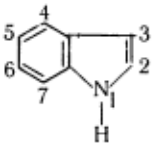
Тионафтен содержится в каменноугольной смоле. По своим свойствам он напоминает нафталин. Кислородное производное тионафтена — *3-окситионафтен* — бесцветное кристаллическое вещество с $t_{пл}=71°C$, по химическому поведению сходно с нафтолом.



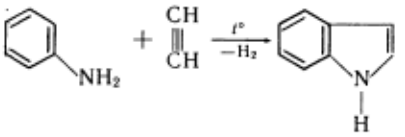
3-окситионафтен

Это соединение является ценным промежуточным продуктом для синтеза кубовых *тиоиндигоидных красителей.*

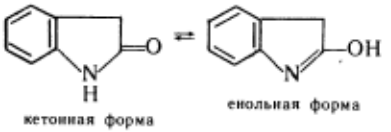
Индол и индигоидные красители. Индол (α, β-бензопиррол) — конденсированное производное пиррола, содержится в каменноугольной смоле:



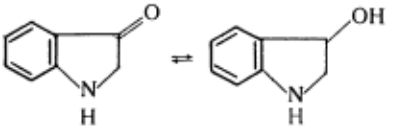
Индол — кристаллическое соединение с $t_{пл}=52°C$, получают синтетически пропусканием паров анилина и ацетилена через нагретую до 600—700°С трубку (метод А. Е. Чичибабина):



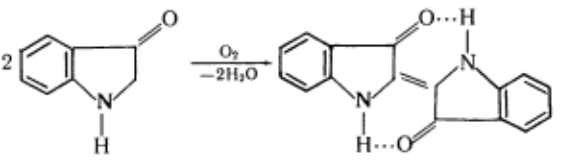
К наиболее важным производным индола относятся его кислородные производные — *оксиндол:*



и индоксил:

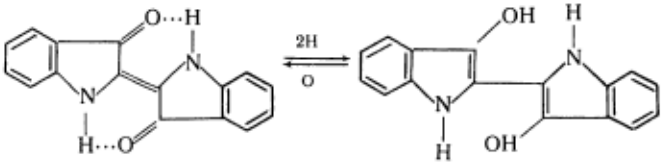


Индоксил служит исходным продуктом для получения красителя — *индиго.* При восстановлении индоксила получается индол, а при его окислении — *синее индиго*:



Индиго — родоначальник большой группы индигоидных красителей. Его строение установлено свыше ста лет назад А. Байером, который получил его синтетическим путем. В настоящее время установлено, что индиго имеет *транс*-строение (с Н-связью), которое объясняет его высокую прочность и светостойкость. Индиго — темно-синий порошок с $t_{пл}$ 390—392°С, нерастворимый в воде, щелочах, разбавленных кислотах и обычных органических растворителях. Однако при восстановлении индиго в щелочной среде полу-

чается бесцветное соединение — *лейкоиндиго* (белое индиго), которое растворимо в щелочных растворах:

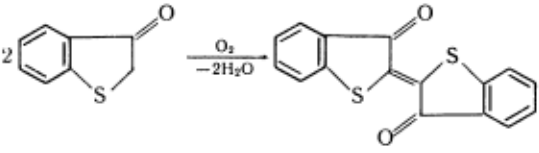


синее индиго — лейкоиндиго

Лейкоиндиго имеет енольное строение. Присутствие двух гидроксильных групп фенольного характера объясняет растворимость лейкоиндиго в растворах щелочей. Щелочной раствор лейкоформы индиго называется *индиговым кубом.*

Принцип крашения индигоидными красителями состоит в следующем. Окрашиваемую ткань после погружения в куб с щелочным раствором лейкоиндиго оставляют на воздухе. При окислении кислородом воздуха лейкоиндиго снова превращается в синее индиго, но уже в порах волокна.

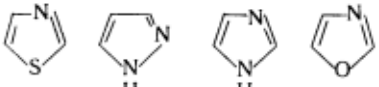
Кроме индигоидных красителей известна большая группа тиоиндигоидных, простейшим представителем которых является *тиоиндиго красный* С. Этот краситель получается при окислении 3-окситионафтена:



тионндиго (*транс*-форма)

§ 4. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (азолы)

Из пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами будут рассмотрены такие, у которых из двух гетероатомов два или один — атом азота. Эти гетероциклы называются *азолами.* Важнейшие из них — *тиазол, пиразол, имидазол* и *оксазол:*



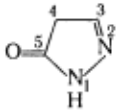
тиазол — пиразол — имидазол — оксазол

Эти гетероциклы входят в состав некоторых красителей, лекарственных веществ, витаминов и антибиотиков.

Все азолы обладают слабоосновными свойствами.

Тиазол — довольно устойчивое соединение. Его группировка является составной частью молекул многих природных веществ (пенициллина, витамина B_1) и лекарственных препаратов (норсульфазола и сульфазола). Полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи бензтиазольные кольца (полибензтиазолы), применяются для получения прочных и термостойких пленок, стойких к УФ-излучению.

Пиразол — слабое основание, обладающее свойствами ароматических соединений. Он легко галогенируется, сульфируется и нитруется в положение 4 Из производных пиразола наибольший интерес представляет его кетон — пиразолон-5:



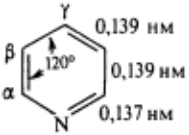
Некоторые производные пиразолона-5 применяются в медицинской практике (антипирин, амидопирин, анальгин и др.).

Имидазол в отличие от пиррола обладает основными свойствами и даже более сильными, чем пиразол. С кислотами он образует прочные соли, не теряя при этом ароматических свойств. Это обусловлено тем, что присоединение протона к неподеленной паре электронов азота, находящегося в положении 3, не нарушает в нем секстета π-электронов.

Имидазольное кольцо содержится в некоторых алкалоидах, являясь, например, составной частью *ядра пурина* (см. § 7). Для изготовления клеев, лаков, пленок, волокон, связующих для стеклопластиков используют полимеры, содержащие в основной макроцепи бензимидазольные циклы (полибензимидазолы).

§ 5. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

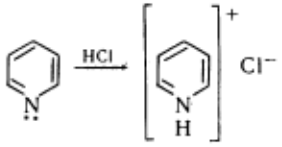
Пиридин — важнейший представитель шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом:



Пиридин можно рассматривать как производное бензола, в котором вместо группы =CH— включен трехвалентный азот. Пиридин — бесцветная жидкость, обладающая сильным и неприятным запахом, с $t_{кип} = 115{,}6°C$.

Основным источником получения пиридина и его гомологов служит каменноугольная смола, в которой они содержатся в небольшом количестве (до 0,1%).

Неподеленная электронная пара на атоме азота обусловливает основные свойства пиридина. Однако его основность выражена значительно слабее, чем у аминов алифатического ряда. В пиридине в отличие от пиррола неподеленная электронная пара атома азота не принимает участия в образовании ароматической системы (она находится за пределами кольца). Поэтому с кислотами пиридин и его гомологи легко образуют соли, которые в водных растворах сильно гидролизованы:

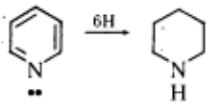


солянокислая соль пиридина

Благодаря неподеленной электронной паре у атома азота пиридин легко образует также комплексы с апротонными кислотами, например с SO_3 и др., в инертных растворителях. Как уже говорилось (см. § 3), пиридинсульфотриоксид служит «мягким» сульфирующим агентом для ацидофобных гетероциклов — фурана и пиррола.

Проявляя основные свойства, пиридин и его гомологи известны под общим названием *пиридиновых оснований*.

Пиридин гидрируется легче бензола. При его восстановлении натрием в спирте образуется *пиперидин*



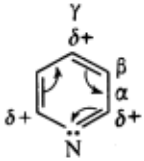
пиперидин

обладающий более сильными основными свойствами, чем пиридин.

Пиридиновый цикл способен раскрываться и превращаться в предельный углеводород (*н*-пентан) при нагревании с иодистоводородной кислотой:

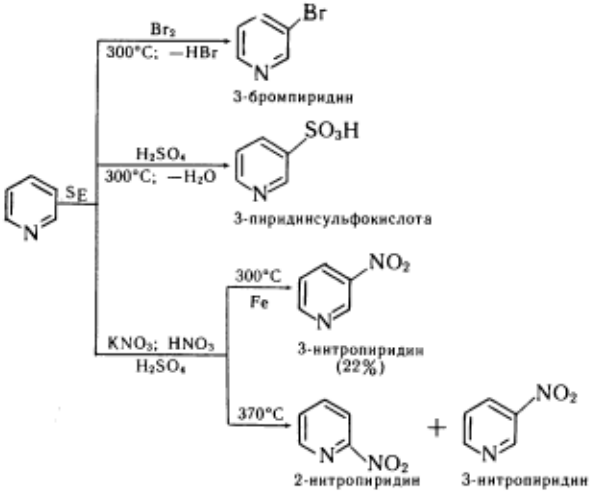


Пиридин — типичное ароматическое соединение, имеющее, как и бензол, замкнутую электронную систему из секстета π-электронов. Поэтому пиридин вступает в реакции электрофильного замещения (S_E), которые, однако, протекают значительно труднее, чем у бензола. Это связано с неравномерным распределением π-электронной плотности в кольце из-за оттягивающего действия атома азота (в отличие от азота в пирроле), снижающего электронную плотность в α (α′)- и γ-положениях и повышающего в β-положении:

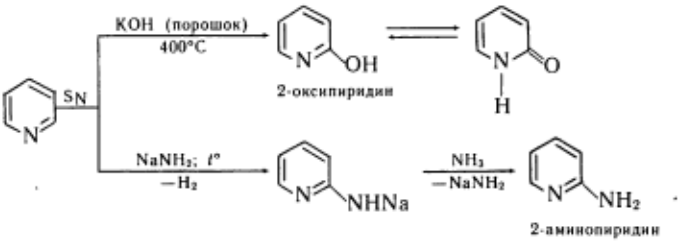


Поэтому реакции электрофильного замещения проводят при более жестких условиях. В зависимости от характера распределения

электронной плотности в кольце пиридина, электрофильный реагент ориентируется в β-положение*:



В то же время пиридин может вступать в реакции нуклеофильного замещения (S_N). В положениях 2, 4 и 6 (α, α′ и γ) пиридинового кольца электронная плотность понижена, поэтому нуклеофильный реагент ориентируется в эти положения:



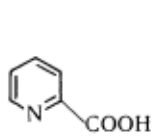
Пиридин используют в качестве растворителя (в том числе и для неорганических солей AgBr, $HgCl_2$ и др.), применяют для денатурации этилового спирта (в качестве одоранта), а также как катализатор при некоторых органических синтезах.

Пиридин имеет несколько метильных производных: монометилпиридины (*пиколины*), диметилпиридины (*лутидины*) и триметилпиридины (*коллидины*).

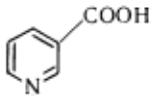
Отметим хорошо изученные *пиридинкарбоновые кислоты,* существующие в виде трех изомеров:

---

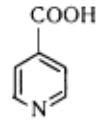
* Такая ориентация при электрофильном замещении объясняется и тем, что образующийся при этом σ-комплекс более устойчив, чем в случае α-замещения.



пиколиновая кислота
($pK_a = 5{,}32$)



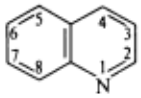
никотиновая кислота
($pK_a = 4{,}81$)



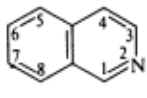
изоникотиновая кислота
($pK_a = 4{,}89$)

Эти кислоты обладают амфотерными свойствами. Подобно ароматическим кислотам, они образуют эфиры, амиды, галогенангидриды и т. д.

Система из пиридина и бензола называется хинолином (α, β-бензопиридин) и *изохинолином:*



хинолин



изохинолин

Эти продукты выделяются из каменноугольной смолы. Хинолин по химическим свойствам близок к пиридину. Однако при реакциях электрофильного замещения заместители становятся в бензольное кольцо (в положения 5 и 8), так как электронная плотность в бензольной составляющей хинолина выше, чем в пиридиновой части. В то же время нуклеофильные реагенты вступают в α-положения пиридиновой составляющей. Некоторые производные хинолина используются как противомалярийные препараты.

§ 6. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (азины)

Гетероциклические соединения, содержащие в цикле два атома азота, называются *диазинами* (I, II, III), азот и кислород — *оксазинами* (IV), азот и серу — *тиазинами* (V). Эти соединения имеют общее название — *азины:*



I
пиридазин



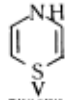
II
пиримидин



III
пиразин

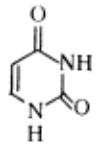


IV
оксазин

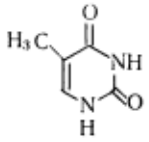


V
тиазин

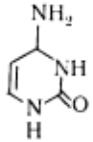
Из диазинов особенно важны *пиримидин* и его производные. Пиримидиновое кольцо входит в состав многих биологически важных веществ (нуклеиновых кислот, некоторых витаминов, лекарственных веществ и т. д.). Кислородные производные пиримидина — *урацил*, *тимин* и *цитозин* — известны под общим названием *пиримидиновых оснований:*



урацил



тимин

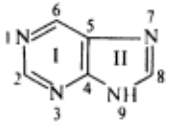


цитозин

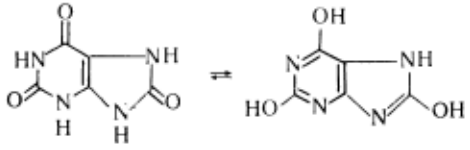
которые входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК) и образуются при их гидролизе.

§ 7. Конденсированные системы из гетероциклов

Группа пурина. Сложная гетероциклическая система, состоящая из двух конденсированных гетероциклов — пиримидина (I) и имидазола (II), называется *ядром пурина:*



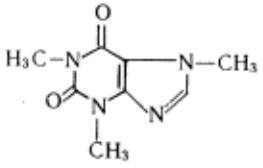
Пуриновая группировка лежит в основе многих соединений, прежде всего нуклеиновых кислот, в которые она входит в виде *пуриновых оснований:* аденина (6-аминопурин) и гуанина (2-амино-6-оксипурин). Интерес представляет кислородное производное пурина — *мочевая кислота,* относящаяся к классу алкалоидов:



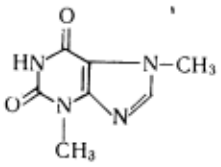
мочевая кислота

2,6,8-триоксипурин

Мочевая кислота обладает слабыми кислотными свойствами. Она может быть выделена из мочи или получена синтетически из трихлормолочной кислоты CCl_3—$CHOH$—$COOH$ и мочевины (синтез Горбачевского, 1882). Таким образом, мочевая кислота — пример *диуреидов* (диуреид трихлормолочной кислоты). Из производных пурина следует отметить два важных алкалоида: *кофеин* (содержится в кофе и чае) и *теобромин* (входит в состав какао):



кофеин

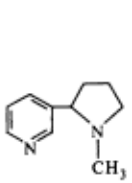


теобромин

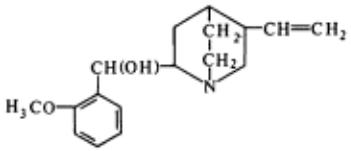
§ 8. Понятие об алкалоидах

Алкалоиды — довольно обширная группа азотсодержащих веществ, обладающих основными свойствами (от араб. al-kili — щелочь). Они содержатся чаще всего в растениях, иногда — в животных организмах и обладают высокой физиологической активностью. Большинство известных алкалоидов имеет в своем составе гетероциклические системы.

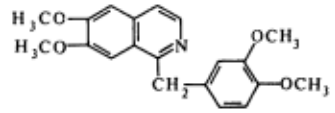
К наиболее известным алкалоидам относятся никотин, хинин, папаверин, кофеин, теобромин (см. § 7):



никотин



хинин



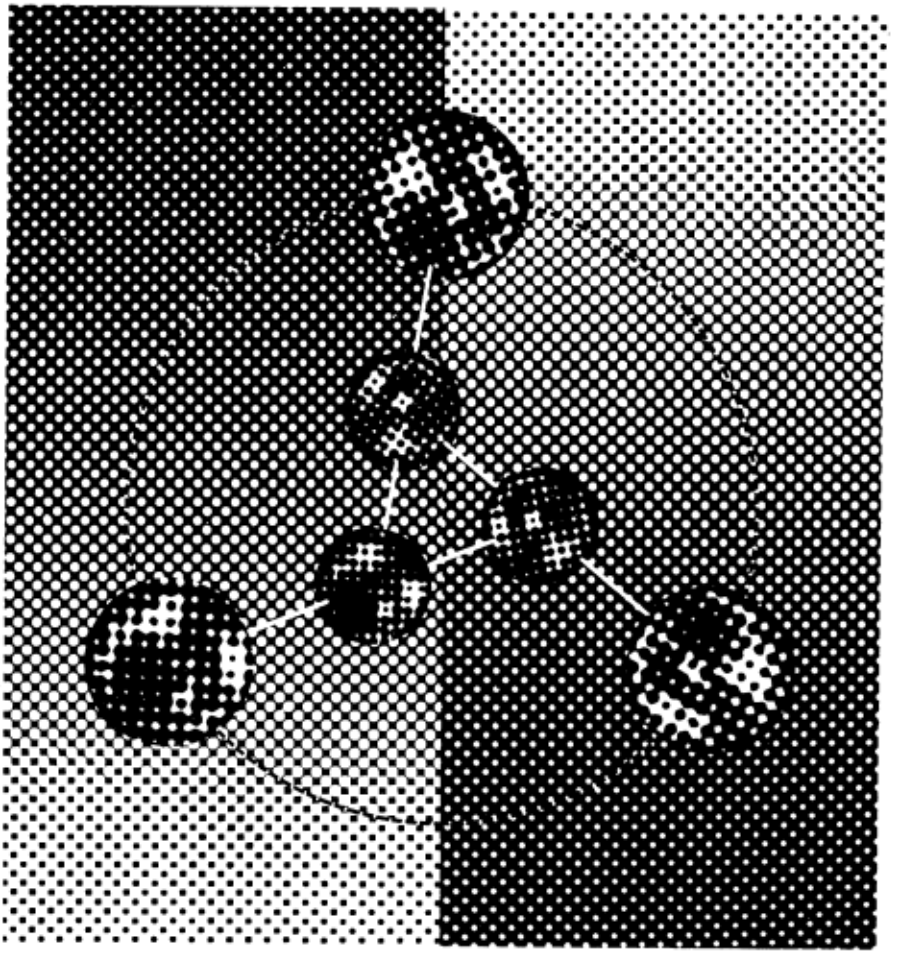
папаверин

Хинин применяется при лечении малярии, папаверин — как сосудорасширяющее средство.

4.

Высокомолекулярные соединения

Общие представления о ВМС
Методы синтеза ВМС
Химические превращения полимеров
Отдельные представители ВМС и применение их в строительной индустрии



ГЛАВА XII

Общие представления о высокомолекулярных соединениях

Химия высокомолекулярных соединений начала выделяться в самостоятельный раздел химической науки в начале 30-х годов нашего столетия. Основоположниками этой науки были Г. Штаудингер, высказавший предположение о существовании макромолекул, размеры которых определяют их особенности, и У. Карозерс, внесший большой вклад в установление природы химических связей в макромолекулах.

Дальнейшее развитие химии макромолекул обязано исследованиям ученых многих стран, а также советских химиков В. А. Каргина, П. П. Шорыгина, В. В. Коршака, П. П. Кобеко, С. С. Медведева и многих других.

Химия высокомолекулярных соединений — комплексная наука. Она впитала в себя основные достижения из области органического синтеза, физико-химических и биологических исследований, технологических и инженерных решений. Эта важная отрасль химической науки достигла высокого уровня развития. Появилось огромное количество полимерных материалов — пластических масс, синтетических каучуков и волокон, подавляющее большинство которых обладает лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с природными полимерами. Современные исследования в области химии полимеров направлены прежде всего на создание синтетических полимерных материалов, обладающих необходимыми человеку свойствами. Однако это не исключает и изучение высокомолекулярных продуктов природного происхождения, их совершенствование и модернизацию.

Наш век принято называть веком полимеров. Мы даже не можем представить себе сегодняшний, а тем более завтрашний день без изделий из пластических масс, каучуков и разнообразных синтетических волокон. Трудно назвать отрасль народного хозяйства, в которой бы не применялись полимерные материалы или изделия на их основе.

Все более крупным потребителем таких материалов становится строительство. Использование полимерных материалов позволяет резко расширить ассортимент и улучшить качество строительных материалов. В строительстве широко применяются поливинилхлоридный линолеум, полистирольные облицовочные плитки, слоистые пластики, моющиеся обои для внутренней отделки зданий, тепло- и звукоизоляционные перегородки из вспененных пластмасс, дверные и оконные рамы, санитарно-техническое оборудование, трубопроводы и мебель из полимерных материалов и т. д. Все это может быть изготовлено из пластмасс — универсальных строительных ма-

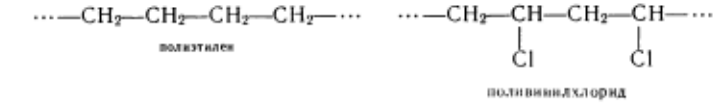
териалов. Используют их также в стекольной и керамической промышленности.

Подробно о применении некоторых высокомолекулярных соединений в современной строительной индустрии говорится в гл. XV.

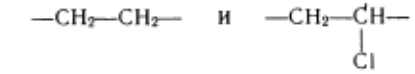
§ 1. Терминология и основные понятия в химии высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — это химические вещества с большой молекулярной массой и обладающие особыми свойствами. Таким образом, химия высокомолекулярных соединений изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называются *макромолекулами*; например, макромолекулы полиэтилена $[C_2H_4]_n$, целлюлозы $[C_6H_{10}O_5]_n$, натурального каучука $[C_5H_8]_n$, полихлорвинила $[C_2H_3Cl]_n$ и др.

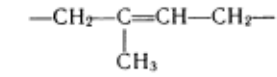
Несмотря на многие сотни атомов, входящих в состав одной такой макромолекулы, химическое строение ее не так уж сложно. Дело в том, что макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — *элементарных звеньев*, — связанных между собой. Например, макромолекулы полиэтилена и поливинилхлорида



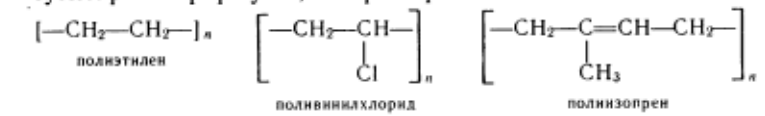
построены из элементарных звеньев — остатков мономеров, из которых эти полимеры получены, соответственно



Для натурального каучука элементарным звеном служит остаток изопрена



Это позволяет для изображения многих полимеров использовать суммарные формулы, например:

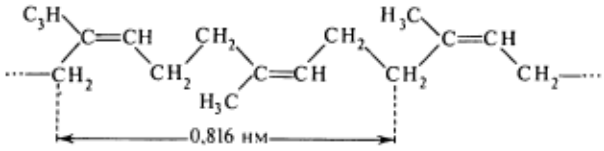


Высокомолекулярные соединения часто называют просто *полимерами* (от греч. poly — много, meros — часть).

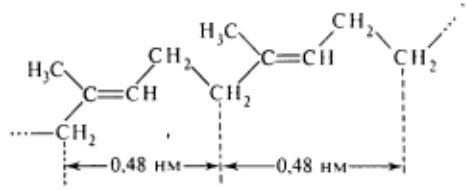
Число элементарных звеньев в макромолекуле (n), является одной из главных характеристик полимера и называется *степенью полимеризации (P)* полимера. Между этой величиной и молекуляр-

ной массой полимера имеется следующее соотношение: $P=M/m$, где m — молекулярная масса элементарного звена. Отсюда молекулярная масса полимера равна $M=Pm$. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются *высокополимерами*, а с небольшой — *олигомерами*.

Иногда элементарные звенья, имея одинаковый химический состав, различаются по своему пространственному строению. В этом случае макромолекулярная цепь состоит из многократно повторяющихся участков, имеющих совершенно одинаковую пространственную структуру. Такие участки называются *периодами идентичности*. Они определяют расстояние между двумя одинаково расположенными в пространстве группами или атомами. Классическим примером высокомолекулярных соединений, у которых разные периоды идентичности обусловлены различной пространственной структурой (строением), несмотря на одинаковый химический состав элементарных звеньев, является натуральный каучук и гуттаперча. Пространственное строение элементарных звеньев этих полимерных соединений различно: каучук имеет *цис*-расположение CH_2-групп элементарного звена относительно двойной связи, а гуттаперча — *транс*-расположение:



цис-полиизопрен (натуральный каучук)



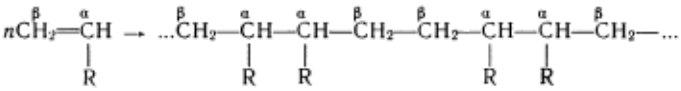
транс-полиизопрен (гуттаперча)

Период идентичности каучука 0,816, а гуттаперчи 0,48 нм.

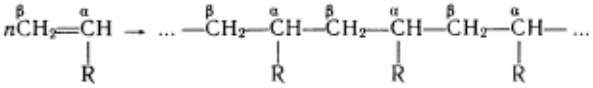
Следует сказать, что понятие периода идентичности всегда связано с кристаллическим состоянием полимера. Только при строгой ориентации, которая возможна при кристаллическом состоянии, отдельные участки цепи макромолекулы принимают фиксированное положение в пространстве.

В зависимости от характера размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи различают *регулярные* и *нерегулярные полимеры*. Регулярность строения выражается в правильно повторяющемся расположении атомов в макроцепи. Например, молекулы мономера типа $CH_2{=}CH{-}R$ могут присоединяться друг к другу

с образованием макромолекулярной цепи двумя путями: по типу α, α («голова к голове») и β, β («хвост к хвосту»):

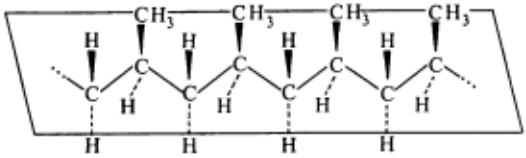


или по типу α,β («голова к хвосту»):

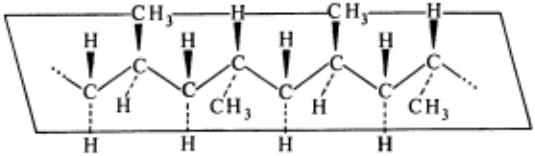


В зависимости от этого заместители R в макромолекулярной цепи могут занимать различное положение. Пространственное расположение (направленность) их также может быть различным. С этим связано понятие *стереорегулярности* полимеров, которое определяется порядком в пространственном расположении групп-заместителей в основной цепи. Если, например, углеродный скелет молекулы полипропилена представить расположенным в одной плоскости, то относительно него возможны три вида пространственного расположения CH_3-групп. В зависимости от этого могут быть три типа конфигураций (или стереоизомеров) полимерных молекул:

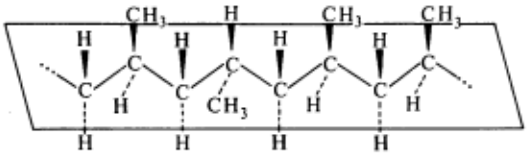
а) *изотактический* — все боковые группы-заместители расположены по одну сторону от главной макромолекулярной цепи:



б) *синдиотактический* — боковые группы попеременно чередуются по обе стороны от главной цепи:



в) *атактический* — расположение боковых групп-заместителей беспорядочно:



Первые две структуры, или конфигурации, — изотактическая и синдиотактическая — являются структурами стереорегулярными. Полимеры с такими структурами более склонны к плотной упаковке макромолекул и максимальному сближению цепей. Такие полимеры обладают способностью кристаллизоваться. Следует добавить, что стереорегулярные полимеры всегда построены только по типу α, β. Стереорегулярную структуру имеют, например, природные полимеры, в том числе и натуральный каучук. Получить изопреновый каучук, аналогичный по свойствам природному, — это значит получить искусственный каучук с регулярно построенными макромолекулами. В решении этой задачи приоритет принадлежит советским ученым: стереорегулярный каучук был получен синтетически советскими химиками под руководством А. А. Короткова.

Стереорегулярность полимера определяет его механические, физические и другие свойства. Например, высококристаллический полипропилен обладает высокими механическими свойствами и прекрасной теплостойкостью. Он может применяться в качестве конструкционного материала. В то же время полипропилен с неупорядоченным строением (атактический) представляет собой мягкий материал, напоминающий каучук. Такой полипропилен не нашел до сих пор существенного практического применения, если не считать его использования в качестве дешевой добавки к дорожному асфальту.

Иногда макромолекулярные цепи бывают построены из разных элементарных звеньев. Такие полимеры называются *сополимерами* в отличие от *гомополимеров*, которые содержат в макромолекулярной цепи одинаковые мономерные единицы (элементарные звенья). Если различные элементарные звенья (A, B, C) расположены в главной цепи без видимого порядка, то сополимеры называются *нерегулярными*:

··· —A—B—B—A—C—B—A—A—B—A—C—B— ···

Элементарные звенья могут иметь и строгую последовательность (регулярность):

··· —A—B—C—A—B—C—A—B—C—A—B—C— ···

Часто в состав сополимеров входят целые «блоки», построенные из элементарных звеньев только одного вида:

··· —A—A—A—A—B—B—B—B—C—C—C—C— ···

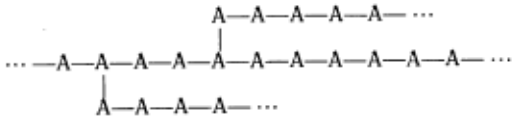
Такие сополимеры называются *блок-сополимерами*.

В зависимости от формы макромолекул высокомолекулярные соединения бывают не только линейными, т. е. состоящими из практически неразветвленных цепных макромолекул, но и *разветвленными* и *пространственными* (трехмерными).

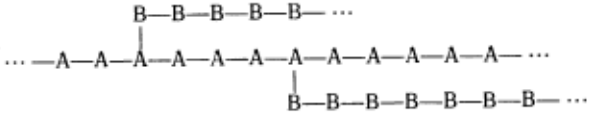
Линейные макромолекулы можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с ее длиной. Например, длина макроцепи полимера, имеющего молекулярную массу 350 000, в шесть тысяч раз превышает ее диаметр.

Из природных полимеров линейное строение имеют целлюлоза, амилоза (составная часть крахмала), натуральный каучук, а из синтетических — полиэтилен, поливинилхлорид, капрон и многие другие полимеры.

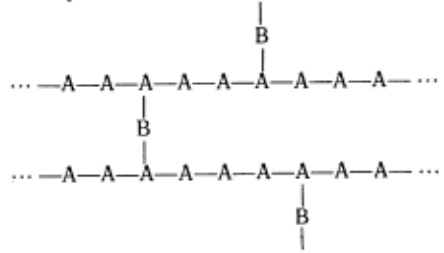
Разветвленные полимеры имеют длинные цепи с боковыми ответвлениями:



К таким полимерам относятся амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и *привитые сополимеры:*



Пространственные (трехмерные) полимеры построены из соединенных между собой макромолекулярных цепей. В качестве таких «мостиков», осуществляющих поперечную химическую связь, могут выступать отдельные атомы или группы:



Такие полимеры называют *сетчатыми*. Это прежде всего фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные полимеры, а также резина, макромолекулы которой «сшиты» между собой атомами серы.

В случае пространственных полимеров понятие «молекула» теряет свой обычный смысл и приобретает некоторую условность. Это связано с большими размерами и громоздкостью этих молекул.

Форма макромолекул во многом определяет свойства полимеров.

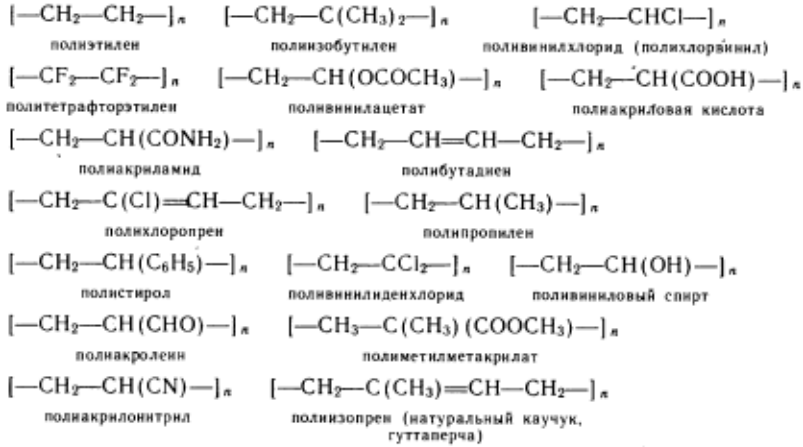
Полимерные соединения часто применяются в качестве связующего компонента. Если в полимерные соединения ввести наполнители, красители, пластификаторы, а также добавки, препятствующие преждевременному разрушению данного полимера, то такие композиции называются *пластмассами*.

§ 2. Классификация и номенклатура

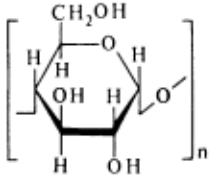
Классификация. По методам получения все высокомолекулярные соединения можно разделить на три группы: *природные* (например,

белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук), *синтетические* (полиэтилен, поливинилхлорид и др.) и *искусственные,* которые получены путем химической модификации природных полимеров (эфиры целлюлозы).

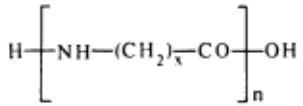
По химическому составу основной макромолекулярной цепи высокомолекулярные соединения делятся на два больших класса: *гомоцепные*, цепи которых построены из одинаковых атомов, и *гетероцепные,* макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов. Среди гомоцепных высокомолекулярных соединений наиболее важны те, макромолекулярные цепи которых состоят только из атомов углерода. Такие высокомолекулярные соединения называются *карбоцепными*, например:



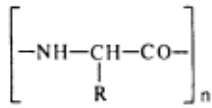
Гетероцепные полимеры можно разделить на две группы. В первую группу входят полимеры, содержащие в основной цепи как атомы углерода, так и атомы других элементов, например:



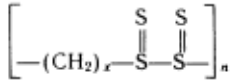
полисахариды



полиамиды

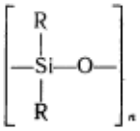


полипептиды

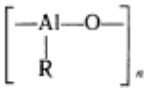


полиалкилентетрасульфиды (тиоколы)

Вторая группа включает гетероцепные полимеры с неорганической главной цепью и органическими боковыми группами:

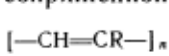


полисилоксаны

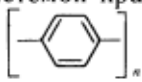


полиалюмоксаны

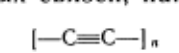
Большое значение имеют высокомолекулярные соединения с сопряженной системой кратных связей, например:



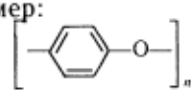
полиацетилены



полифенилены



полиины («карбин»)



полифениленоксид

Номенклатура. Названия карбоцепных полимеров составляются из названий исходного мономера и приставки **поли-**. Гетероцепные полимеры называются по названию класса соединений с приставкой **поли-**, например полиэфиры, полиуретаны и т. д.

Некоторые неорганические вещества также имеют полимерное строение, например аморфный оксид кремния SiO_2, природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты общей формулы $x\,Э_2O_3 \cdot y SiO_2 \cdot z\,H_2O$, где Э — Na, Al, Mg и др. По типу полимеров построены и силикатные стекла, основной составной частью которых является SiO_2, а также цемент и бетон.

§ 3. Отличительные особенности ВМС

Несмотря на формальное сходство между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями, у полимеров есть свои отличительные особенности, которые послужили основанием для выделения химии полимеров в самостоятельную область химической науки. Так, методы идентификации или очистки, применяемые для низкомолекулярных соединений, не приемлемы к ВМС.

Полимерные соединения растворяются гораздо медленнее, чем обычные вещества. Растворителями для них, как правило, служат низкомолекулярные продукты. На первой стадии растворения идет процесс набухания, при котором полимер, многократно изменяя объем, сохраняет, однако, свою форму. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений во много раз превышает вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. При добавлении значительного количества растворителя достигается достаточная текучесть полимера в широком диапазоне температур. Это наблюдается, например, у лаков и клеев на основе полимерных материалов.

В отличие от низкомолекулярных соединений под действием механической нагрузки полимеры деформируются не сразу, а с течением времени. Это явление, называемое *упругим последействием*, связано с тем, что упругие свойства полимерного материала проявляются не сразу, а постепенно, во времени. При этом происходит перестройка структуры полимерного образца. Процесс деформации

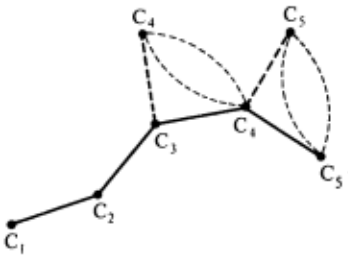


Рис. 36. Высокая гибкость макромолекулы возникает в результате вращения атомов углерода вокруг простой σ-связи

ускоряется при повышении температуры: происходит распрямление скрученных линейных макромолекул и перемещение их относительно друг друга. В то же время действие теплового движения вызывает их обратное скручивание. При наступившем равновесии между действием постоянного механического напряжения и действием теплового движения в напряженном полимерном материале начинается процесс *стационарного вязкого течения.* Он состоит в том, что частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, не меняя при этом средней степени своей скрученности.

Текучесть полимеров, вязкость их растворов и поведение при воздействии механических нагрузок зависят от молекулярной массы и гибкости макромолекул.

Гибкость цепных макромолекул — отличительная и важная характеристика высокомолекулярных соединений, которая определяет весь комплекс их особых свойств. Благодаря гибкости макромолекулы постоянно меняют свою конфигурацию. Изменение формы макромолекулы происходит обычно или как результат вращательных колебаний ее отдельных частей около положений, соответствующих минимумам энергии, или в результате скачкообразных вращательных переходов от одной конформации к другой.

Простая связь, как известно, допускает вращение одной части молекулы относительно другой без деформации валентных углов или химических связей. В случае макромолекул такое вращение приводит к возникновению множества различных конформаций нерегулярной формы. Это объясняется тем, что такое вращение может происходить вокруг большого числа последовательно расположенных простых связей в цепи (рис. 36). Если представить, что три атома углерода (C_1, C_2 и C_3) молекулы лежат в одной плоскости, то атом C_4 может занимать любую точку по краю окружности «конуса», образованного вращением около связи C_2—C_3 как оси вращения. То же относится и к атому C_5 при его свободном вращении вокруг простой связи C_3—C_4. В случае очень длинной молекулы полимера в результате таких произвольных поворотов вокруг множества простых связей форма макромолекулы будет довольно сложной, с высокой степенью асимметрии. Такую линейную макромолекулу можно представить в виде спутанного клубка шерсти. Однако, как известно, внутреннее вращение вокруг простых связей не совсем свободно. Это связано с различными стерическими препятствиями, возникающими вследствие взаимодействия соседних замещающих атомов или групп атомов этой или соседней макроцепи. Такие препятствия особенно проявляются в случае огромных молекул, занимающих в пространстве различное положение. При внутреннем вращении происходит изменение общей энергии молекулы, так как энергия взаимодействия между атомами или группами атомов определяется расстоянием между ними. Поэтому для высокомолекулярных соединений еще в большей степени, чем для низкомолекулярных, характерно з а т о р м о ж е н н о е внутреннее вращение.

Молекулярная масса полимеров — совершенно новое понятие. Если для обычных соединений молекулярная масса — величина постоянная, константа, которая строго характеризует индивидуаль-

ность химического вещества, то для полимерных соединений молекулярная масса — величина среднестатистическая. Это связано с тем, что полимерные соединения обычно состоят из смеси макромолекул, имеющих различные размеры и массу, — *полимергомологов*. Поэтому для полимеров пользуются понятием *средней молекулярной массы*. Однако при одинаковой средней молекулярной массе образцы полимера могут отличаться по соотношению имеющихся в них различных полимергомологов. Для количественной оценки такого соотношения вводится понятие *степени полидисперсности*, или *молекулярно-массового распределения*. Эта величина определяется значениями средних молекулярных масс фракций полимергомологов и может быть представлена графиком с кривыми распределения по молекулярной массе (рис. 37). Степень полидисперсности, как и молекулярная масса, является важной характеристикой полимера.

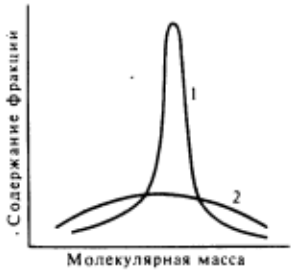


Рис. 37. Кривые распределения по молекулярной массе двух полимеров с одинаковой средней степенью полимеризации (P), но с различной степенью полидисперсности. Полимер 1 более однороден, чем полимер 2

Высокомолекулярные соединения отличаются от обычных веществ особым характером их химических превращений. Наименьшей «частицей» в макромолекулярной цепи, участвующей в химических реакциях, часто выступает не молекула в целом, как в ряду низкомолекулярных соединений, а элементарное звено, или участок цепи макромолекулы. Вследствие гибкости макромолекулы некоторые ее участки ведут себя как кинетически самостоятельные единицы, проявляя высокую автономность.

Наряду с реакциями элементарных звеньев происходят и макромолекулярные реакции полимеров, в которых макромолекула ведет себя как единое целое.

Свойства полимеров зависят от геометрической формы макромолекул. Так, линейные полимеры, обладая большой прочностью, эластичностью, могут образовывать растворы с высокой вязкостью. Это связано с высокой степенью ориентации линейных макромолекул друг относительно друга и их довольно плотной упаковкой. Разветвленные полимеры обладают иногда даже бóльшей растворимостью по сравнению с линейными полимерами. Степень разветвленности определяет их прочность и вязкость растворов. Например, полимеры с высокой степенью разветвления образуют растворы с пониженной вязкостью, что объясняется меньшей гибкостью этих макромолекул, а значит, и незначительной их асимметрией. Разветвленность макроцепи является еще одним видом нерегулярности макромолекул полимера, который мешает и даже препятствует кристаллизации. Сетчатые полимеры по свойствам очень отличаются от линейных и разветвленных полимеров. Они не растворяются, не плавятся без разложения, практи-

чески не кристаллизуются. Эти особенности определяются степенью связывания макромолекулярных цепей между собой. Например, с увеличением числа химических связей между макромолекулами увеличивается твердость полимера с одновременным уменьшением возможности его кристаллизации. В данном случае межмолекулярные связи действуют аналогично разветвлению цепей: каждый узел фактически является множественным разветвлением.

§ 4. Физические состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных веществ высокомолекулярные соединения могут находиться только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

По характеру поведения полимерных материалов под воздействием механических нагрузок (при комнатной температуре) все высокомолекулярные соединения делятся на три большие группы.

1. *Текучие полимеры*, имеющие аморфное строение, необратимо изменяющие свою форму под действием даже незначительных механических нагрузок (например, низкомолекулярный полиизобутилен, фенолоформальдегидные полимеры — резолы).

2. *Высокоэластичные полимеры* (эластомеры), имеющие в ненапряженном состоянии аморфное строение (например, каучуки и резины) и обратимо деформируемые под воздействием относительно небольших нагрузок. При нагревании многие твердые полимеры становятся высокоэластичными (полистирол, поливинилхлорид и др.).

3. *Твердые полимеры*, имеющие аморфное или кристаллическое строение, мало изменяют свою форму даже при больших механических нагрузках. После устранения действия последних они способны восстанавливать свою первоначальную форму. Твердые аморфные полимеры, не успевшие при охлаждении закристаллизоваться, но потерявшие текучесть, называются стеклообразными полимерами.

Таким образом, аморфные полимеры могут пребывать в трех физических состояниях: твердом, или стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Следует отметить, что высокоэластичное состояние характерно только для высокополимеров.

При нагревании или охлаждении один и тот же полимер может переходить из одного физического состояния в другое. Например, полиизобутилен при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии, но при нагревании может быть переведен в вязкотекучее, а при охлаждении — в стеклообразное. Все три физических состояния аморфных полимеров необходимо строго отличать от фазовых состояний — кристаллического и жидкого. В зависимости от температуры и условий механического воздействия аморфный полимер способен переходить из одного физического состояния в другое без скачкообразных изменений термодинамических свойств. Следовательно, во всех физических состояниях аморфного полимера его фазовое состояние одно и то же — жидкое.

Наличие большого температурного интервала между твердым и вязкотекучим состояниями (до 150°С) — одна из отличительных особенностей полимерных материалов.

По отношению к воздействию тепла высокомолекулярные соединения делят на *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные полимеры способны размягчаться при нагревании и вновь затвердевать при охлаждении, сохраняя все свои свойства: растворимость, плавкость и т. д. Термореактивные полимеры при повышении температуры сначала становятся пластичными, но затем, затвердевая (под влиянием катализаторов или отвердителей), переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

ГЛАВА XIII

Методы синтеза высокомолекулярных соединений

§ 1. Нефтехимический синтез — источник мономеров

Мономеры служат структурными единицами, «кирпичиками», из которых построены высокомолекулярные соединения. Основным источником мономеров является *нефтехимический синтез,* задача которого состоит в получении различных химических продуктов из нефти и газов (природных и попутных): синтетических моющих средств, растворителей, присадок, топлив, смазочных масел, аммиака, водорода и многих других. В промышленности нефтехимического синтеза используют в больших масштабах предельные, непредельные, ароматические и, в меньшей степени, нафтеновые углеводороды. При переработке нефтехимического сырья применяются процессы дегидрирования, изомеризации и циклизации, алкилирования, полимеризации и конденсации, а также галогенирования, нитрования, сульфирования, окисления и т. д.

Для получения низших мономеров могут использоваться процессы пиролиза газообразных углеводородов с C_2—C_4 (компоненты природных и попутных газов) и нефтяных фракций — от бензиновых (C_5—C_{10}) до газойлевых (C_{18}—C_{25}). Основным продуктом пиролиза является этилен, который производится в огромных количествах.

Из газов, образующихся при термической или термокаталитической переработке нефтепродуктов, извлекают бутилены и амилены. Их можно также получать каталитическим дегидрированием бутанов и пентанов:

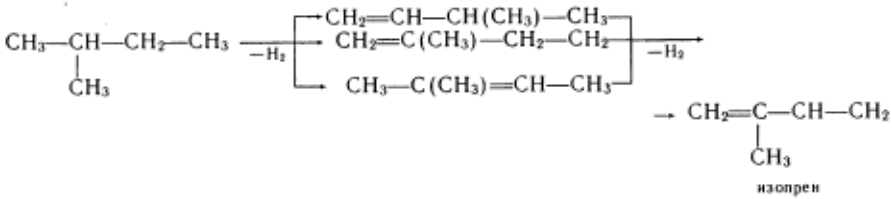
$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[K_2O—Cr_2O_3—Al_2O_3]{560—620°C} \begin{cases} \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH—CH_2—CH_3 \\ \xrightarrow{-H_2} CH_3—CH=CH—CH_3 \end{cases}$$

Из диеновых углеводородов наибольшее значение имеют бутадиен и изопрен. Первый промышленный способ получения бутадиена — каталитическое превращение этилового спирта — был разработан С. В. Лебедевым (1928) (см. гл. I, § 16). Сейчас бутадиен получают каталитическим дегидрированием *н*-бутана и *н*-бутилена, которые содержатся в природных газах и газах нефтеперерабатывающих заводов:

$$C_4H_{10} \xrightarrow[-H_2]{} C_4H_8 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=CH—CH=CH_2$$

Бутадиен образуется также в качестве побочного продукта (в небольшом количестве) при пиролизе тяжелых бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций. Высокотемпературный пиролиз пентано-амиленовой фракции нефтепереработки может дать изопрен.

Наличие значительных количеств пентанов в попутных газах нефтедобычи и низкая их стоимость делают этот метод экономически выгодным:



В качестве мономера широко используется ацетилен, получающийся из карбида кальция, а также электрокрекингом, термоокислительным крекингом и высокотемпературным пиролизом метана и других алканов:

$$2CH_4 \xrightarrow[(50\%)]{1500^\circ C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

Для синтеза многих мономеров ароматического ряда служит бензол, который образуется при ароматизации циклоалканов или выделяется из каменноугольной смолы.

За последние годы наряду с нефтью, газами и углем для синтеза мономеров все шире используется растительное сырье, которым очень богат Советский Союз. Речь идет прежде всего о пентозансодержащем сырье и различных отходах сельского хозяйства, которые могут являться источниками ценных химических продуктов, например фурфурола.

§ 2. Строение мономеров и их способность к образованию полимеров

Мономеры должны отвечать нескольким требованиям. Главное из них — содержать не менее двух функциональных групп, способных взаимодействовать по крайней мере с двумя другими мономерами. В качестве таких групп могут выступать —OH, —COOH, —CHO, $—NH_2$ и др. Число этих групп определяет *функциональность* мономера. Так, уксусная кислота CH_3COOH и этиловый спирт C_2H_5OH — монофункциональные соединения. При их взаимодействии образуется, как известно, сложный эфир — соединение низкомолекулярное, не имеющее реакционноспособных групп, а следовательно, не способное к дальнейшей конденсации:

$$CH_3—CO\boxed{OH + H}O—C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—COOC_2H_5 + H_2O$$

При реакции дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями) — соединениями бифункциональными, образуются эфиры, содержащие в молекуле по-прежнему две функциональные группы, которые могут снова вступать в реакцию конденсации с мономерами:

$$HOOC—R—CO\boxed{OH + H}O—R'—OH \xrightarrow[-H_2O]{} HOOC—R—COO—R'—OH$$

$$HOOC—R—COO—R'—O\boxed{H + HO}OC—R—COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

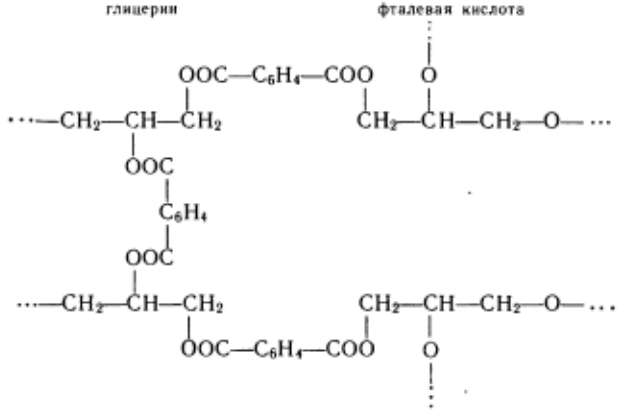
$$\rightarrow HOOC—R—COO—R'—OOC—R—COOH \xrightarrow[-H_2O]{HO—R'—OH}$$

$$\rightarrow HOOC—R—COO—R'—OOC—R—COO—R'—OH \text{ и т. д.}$$

Макромолекулы, полученные из бифункциональных мономеров, имеют линейное строение. Если же функциональность исходных мономеров больше двух, то образуются разветвленные или пространственные полимеры:

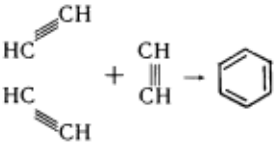
$$n HOCH_2—CHOH—CH_2OH + m HOOC—C_6H_4—COOH \rightarrow$$

глицерин — фталевая кислота



Таким образом, геометрическая форма макромолекул полимера зависит от функциональности исходных мономеров.

Двойная или тройная связь, содержащаяся в молекуле мономера, также может определять его функциональность. Молекула этилена, присоединяя по двойной связи два атома водорода или галогена, бифункциональна. Ацетилен присоединяет четыре таких атома, поэтому он тетрафункционален. Однако функциональность для многих мономеров — величина непостоянная. Например, тот же ацетилен при образовании бензола имеет функциональность, равную не четырем, как в случае реакции присоединения, а двум:



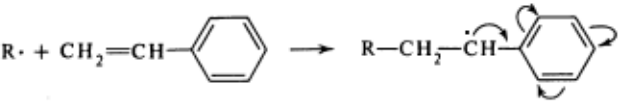
Переменной функциональностью обладает также и глицерин. В зависимости от условий реакции и количества кислоты, реагирующей с ним, глицерин может быть би- и трифункциональным соединением:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \begin{matrix} \xrightarrow[-2H_2O]{2R—COOH} ROCO—CH_2—CHOH—CH_2—OCOR \\ \xrightarrow[-3H_2O]{3R—COOH} ROCO—CH_2—CH(OCOR)—CH_2—OCOR \end{matrix}$$

Иногда для синтеза высокомолекулярных соединений используют и олигомеры. На их основе можно получать блок-сополимеры, сочетающие в себе свойства многих полимеров.

Наличие двух или более функциональных групп в молекуле мономера, используемого для синтеза полимера, — условие необходимое, но недостаточное. Необходимым является также отсутствие объемных заместителей рядом с двойной связью. В противном случае при синтезе высокомолекулярных соединений методом полимеризации возникают пространственные (стерические) затруднения, препятствующие образованию полимера. Например, 1,1-дифенилэтилен $CH_2{=}C(C_6H_5)_2$ в отличие от стирола $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ не способен полимеризоваться из-за влияния больших по объему фенильных групп-заместителей. По этой же причине не вступают в реакции полимеризации многие 1,2-производные этилена, в молекулах которых хотя бы один из двух заместителей обладает большими размерами. Однако некоторые даже тризамещенные этилена способны вступать в реакцию полимеризации, например трифторэтилен. Это связано с тем, что объем атома фтора близок к объему атома водорода.

На реакционную способность мономера оказывают влияние индуктивный эффект и эффект сопряжения, которые вызываются действием заместителей. Действительно, способность непредельных мономеров к полимеризации зависит также и от природы заместителей, их числа, расположения в молекуле мономера двойных связей. Введение в молекулу этилена различных по своей электронной природе замещающих групп вызывает поляризацию двойной связи, что ведет к увеличению реакционной способности мономера. Как будет показано, процесс полимеризации часто связан с возникновением свободных радикалов, которые реагируют с мономерами (радикальная полимеризация). При этом со свободным радикалом, обладающим электрофильными свойствами, легче будет реагировать именно поляризованная, а значит, реакционноспособная молекула мономера. Присоединение радикала происходит в первую очередь по месту повышенной электронной плотности. Но скорость реакции полимеризации зависит также и от активности самого радикала. Однако свободные радикалы, образовавшиеся из активных мономеров, всегда малоактивны. Это связано с тем, что эффект сопряжения позволяет неспаренному электрону в радикале распределиться по всей молекуле:



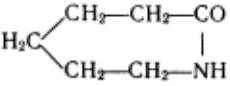
активный мономер (стирол) — неактивный радикал

Мономеры, не активированные сопряжением, образуют наиболее активные свободные радикалы:



малоактивный мономер (винилацетат) — активный радикал

Таблица 17. **Физические свойства некоторых мономеров**

Формула мономера	Название	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	d_4^{20}
$CH_2{=}CH{-}COOH$	Акриловая кислота	14	140	1,0490
$CH_2{=}CH{-}CN$	Акрилонитрил	−82	78,5	0,8060
$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$	Адипиновая кислота	150	265 (13,3кПа)	1,3600
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Бутадиен-1,3	−108,9	−4,5	0,6270
$CH_3{-}COOCH{=}CH_2$	Винилацетат	−84	72,3	0,9340
$CH_2{=}CCl_2$	Винилиденхлорид	−122,5	31,8	1,2200
$CH_2{=}CHCl$	Винилхлорид	−153,7	−13,9	1,9730 (при −15°C)
$H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$	Гексаметилендиамин	42	204	—
$HOCH_2{-}CHOH{-}CH_2OH$	Глицерин	17,9	290 (разл.)	1,2600
$(CH_3)_2SiCl_2$	Диметилдихлорсилан	−86	72	1,0640
$CH_2{=}C(CH_3)_2$	Изобутилен	−140,4	−7,0	0,6260
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	Изопрен	−145,9	34,1	0,6810
	Капролактам	68—69	262,5	1,4760
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	Метакриловая кислота	16	161	1,0150
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	Метилметакрилат	−48	101	0,9450
$C_6H_5{-}CH{=}CH_2$	Стирол	−30,6	145,2	0,9090
$CF_2{=}CF_2$	Тетрафторэтилен	−142,5	−76	1,5190 (при −76,3°C)
$C_6H_4(CO)_2O$	Фталевый ангидрид	131	284,5	1,5270
$C_4H_3O{-}CHO$	Фурфурол	−36,5	162	1,1590
$CH_2{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$	Хлоропрен	—	59,4	0,9580
$HOCH_2{-}CH_2OH$	Этиленгликоль	−12,3	197,6	1,1130
$CH_2{=}CH_2$	Этилен	−169,1	−103,7	0,5700

Таким образом, чем меньше эффект сопряжения в мономере, т. е. чем меньше его молекула поляризована, тем больше активность образующегося из него радикала. Поскольку эффект сопряжения больше сказывается на активности радикала, чем на реакционной способности мономера, скорость радикальной полимеризации зависит главным образом от активности радикала.

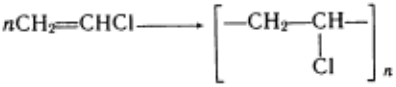
Некоторые физические свойства наиболее часто встречающихся мономеров приведены в табл. 17.

ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Существуют два основных способа получения высокомолекулярных соединений: полимеризация и поликонденсация.

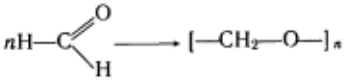
Реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, т. е. не приводящая к изменению элементного состава мономера, называется полимеризацией.

В цепную полимеризацию вступают в основном ненасыщенные мономеры, у которых двойная связь находится между углеродными атомами:



винилхлорид поливинилхлорид

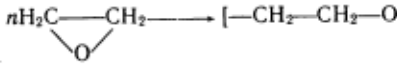
или между углеродом и любым другим атомом:



формальдегид полиметиленоксид

В первом случае образуются карбоцепные полимеры, во втором — гетероцепные.

Возможна полимеризация и насыщенных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. Циклизация этих соединений происходит с размыканием цикла, в результате чего образуется гетероцепной линейный полимер:



оксид этилена полиэтиленоксид

Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновения других. Такой разрыв, как известно, может происходить или по гетеролитическому, или по гомолитическому механизму. В первом случае образуются ионы, а во втором — свободные радикалы. Полимеризация, протекающая через образование ионов, называется *ионной полимеризацией,* а идущая с участием свободных радикалов — *радикальной.* Таким образом, радикальная и ионная полимеризация различаются природой активного центра, начинающего и ведущего макромолекулярную цепь.

§ 3. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация — один из распространенных способов синтеза полимеров. Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

1. **Инициирование (образование активного центра).** На этой стадии происходит инициирование молекулы мономера с образованием первичного свободного радикала ($R'\bullet$), легко взаимодейст-

вующего с различными ненасыщенными соединениями (мономерами):

$$R'\bullet + CH_2{=}CHR \rightarrow R'{-}CH_2{-}\dot{C}HR$$

В зависимости от способа образования свободных радикалов, начинающих реакционную цепь, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и инициированную.

При *термической полимеризации* свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур (700—1000°С). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала:

$$CH_2{=}CHR \xrightarrow{t^\circ} \dot{C}H_2{-}\dot{C}HR$$

который, взаимодействуя с молекулой мономера

$$\dot{C}H_2{-}\dot{C}HR + CH_2{=}CHR \rightarrow \dot{C}H_2{-}CHR{-}CH_2{-}\dot{C}HR$$

образует более сложный бирадикал. Он, в свою очередь, превращается затем в мономакрорадикал. Следует, однако, отметить, что термическая полимеризация не имеет пока широкого практического значения, так как ее скорость сравнительно невелика.

Фотохимическая полимеризация инициируется при освещении молекул мономера. Возбужденная таким образом молекула мономера взаимодействует в результате соударения со второй молекулой с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется в два монорадикала:

$$CH_2{=}CHR \xrightarrow{h\nu} CH_2{=}\dot{C}HR \xrightarrow{CH_2=\dot{C}HR} R{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{нирование}]{\text{диспропорцио-}} CH_3{-}\dot{C}HR + \dot{C}H{=}CHR$$

Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры α-, β-, γ- и *R*-излучения. Образующиеся свободные радикалы инициируют затем реакцию полимеризации.

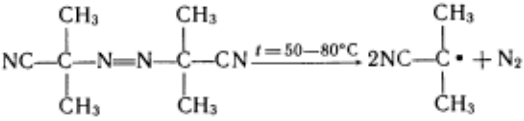
Однако наиболее распространенным и часто применяемым на практике методов полимеризации является *инициированная полимеризация*. Она активируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации. Такие соединения называются *инициаторами* полимеризации. Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (О—О, N—N, S—S, O—N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации). Инициаторами могут быть органические пероксиды и гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения и другие вещества:

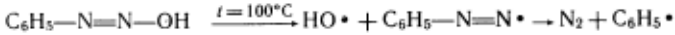
$$C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 \xrightarrow{50-100^\circ C} 2C_6H_5{-}COO\bullet \xrightarrow[-2CO_2]{} 2C_6H_5\bullet$$

пероксид бензоила

$$C_6H_5{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}O{-}OH \xrightarrow{80-150^\circ C} C_6H_5{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}O\bullet + HO\bullet$$

гидропероксид изопропилбензола (гипериз)





диазогидрат

Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей — *промоторов* и *активаторов*. Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса. Эти вещества способствуют образованию свободных радикалов из инициаторов при более низких температурах (окислительно-восстановительное инициирование). Роль таких добавок могут выполнять соли Fe^{2+} и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и др.:

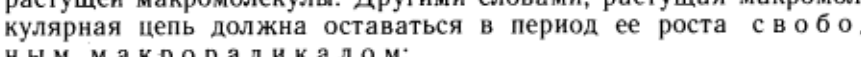


Количество вводимого инициатора обычно невелико (0,1—1%). Общая скорость радикальной полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора: $v = k\sqrt{[i]}$, где $[i]$ — концентрация инициатора. В то же время средняя степень полимеризации (P) обратно пропорциональна корню квадратному из этой величины:

$$\bar{P} = k' \frac{1}{\sqrt{[i]}}.$$

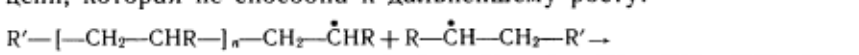
Таким образом, при увеличении концентрации инициатора ускоряется процесс радикальной (инициированной) полимеризации с одновременным снижением средней степени полимеризации.

2. **Рост цепи.** Реакция роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста свободным макрорадикалом:



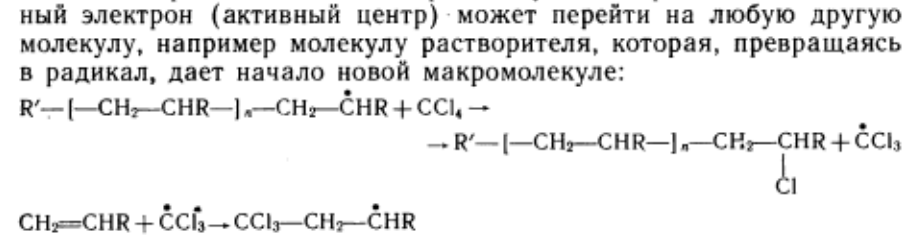
В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергий σ- и π-связей.

3. **Обрыв цепи.** Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (реакция рекомбинации), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту:



Однако свободные радикалы (макрорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными приме-

сями и с образовавшимися макромолекулами. При этом неподеленный электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу, например молекулу растворителя, которая, превращаясь в радикал, дает начало новой макромолекуле:



Такие реакции называются *реакциями передачи цепи.* В данном случае передача цепи происходит через растворитель — четыреххлористый углерод. Вероятность такой передачи увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость реакции полимеризации не уменьшается, но, поскольку реакционная цепь распадается здесь на несколько молекулярных цепей, степень полимеризации образующегося полимера заметно понижается. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с различной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называются *регуляторами.* В качестве регуляторов применяют четыреххлористый углерод, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используются в практических целях для стабилизации мономеров при их хранении. Это необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров и для управления процессом полимеризации в целом. Для этого часто используют *ингибиторы* (стабилизаторы), которые при взаимодействии со свободными радикалами образуют малоактивные частицы, не способные в дальнейшем инициировать процесс полимеризации (см. гл. XIV, § 4).

Если требуется только уменьшить скорость полимеризации, а не остановить процесс окончательно, применяют специальные вещества — *замедлители.* Характер действия ингибиторов и замедлителей практически одинаков, а различие между ними скорее количественное, чем качественное.

Методом радикальной полимеризации получены такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в такой ряд:

$$\text{бутадиен} > \text{стирол} > \text{метилметакрилат} > \text{акрилонитрил} > \text{винилхлорид}$$

§ 4. Ионная полимеризация

Если в радикальной полимеризации активным центром является радикал, то в ионной — и о н ы. Полимеризация, при которой ее активный центр — заряд иона — передается последовательно по

макромолекулярной цепи при ее росте, называется *ионной полимеризацией.*

Ионная полимеризация, как и радикальная, — цепной процесс. Однако растущая макромолекула при ионной полимеризации в отличие от радикальной представляет собой (в процессе роста) не свободный радикал, а ион — катион или анион. В зависимости от этого различают *катионную* (карбониевую) и *анионную* (карбанионную) полимеризацию.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов. Но в противоположность инициаторам они не входят в состав полимера, т. е. не расходуются в процессе полимеризации. Ионная полимеризация называется также *каталитической* полимеризацией.

Особенность ионной полимеризации — ее очень высокая скорость при низких температурах (от —50 до —70°С). Эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

Ионная полимеризация, как и радикальная, протекает через три основные стадии.

Катионная (карбониевая) полимеризация. Этот тип полимеризации протекает через образование катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион — и о н к а р б о н и я. В качестве веществ, катализирующих катионную полимеризацию, могут выступать кислоты и катализаторы Фриделя—Крафтса ($AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$ и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок — *сокатализаторов* (вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов). Сокатализаторы существенно влияют на активность катализатора. В присутствии таких добавок катионную полимеризацию можно представить в виде следующих элементарных реакций (стадий).

1. Инициирование. На этой стадии происходит взаимодействие катализатора ($AlCl_3$) и сокатализатора (HB) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:

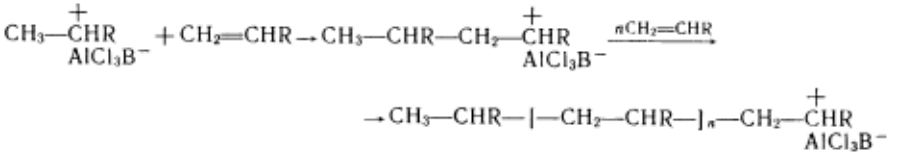
$$AlCl_3 + HB \rightarrow [AlCl_3B]^-H^+$$

Эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, уравновешенный комплексным противоионом (ионная пара):

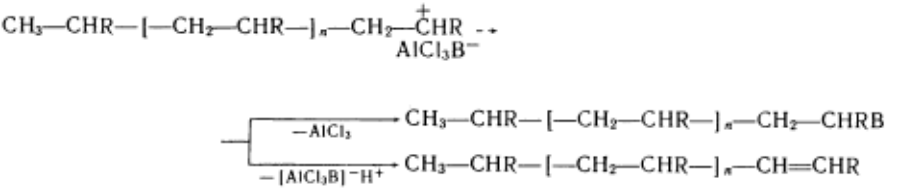
$$[AlCl_3B]^-H^+ + CH_2{=}CHR \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}HR \quad AlCl_3B^-$$

Следует отметить, что сокатализаторами могут быть только те вещества, которые взаимодействуют с катализаторами. Роль сокатализатора во многом зависит от характера реакционной среды.

2. Рост цепи. В процессе роста цепи поляризованные молекулы мономера присоединяются к растущему иону, «внедряясь» между макрокарбкатионом (со стороны его заряженной части) и противоионом ($AlCl_3B^-$):



3. Обрыв цепи. Рост цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) от растущего иона комплексной кислоты или катализатора:



В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от концентрации катализатора не зависит, но прямо пропорциональна концентрации мономера: $v = k[K]$; $\overline{P} = k'[M]$, где [K] — концентрация катализатора; [M] — концентрация мономера.

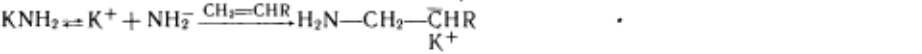
По реакционной способности при проведении катионной полимеризации некоторые мономеры можно расположить в ряд:

изобутилен > изопрен > стирол > бутадиен

Анионная (карбанионная) полимеризация. Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами этого типа полимеризации служат электронодонорные вещества — основания, щелочные металлы, металлорганические соединения (бутиллитий, бутилнатрий, трифенилметилнатрий, $Al(C_2H_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH, NaH), амид калия KNH_2. Активными катализаторами являются также продукты, образующиеся при пропускании олефинов через смесь натрийалкила, алкоголята и галогенида натрия, — «алфиновые катализаторы» (от слов «алкоголят» и «олефин»).

Рассмотрим механизм анионной полимеризации в присутствии катализатора (KNH_2) в среде жидкого аммиака.

1. Инициирование:



В присутствии *металлорганических соединений* (R′—Na) образование активного центра происходит путем внедрения мономера по поляризованной связи металл — углерод:



Электроноакцепторные заместители (R) в молекуле мономера способствуют присоединению аниона. Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа ($\overline{N}H_2$ или R'^{-}). Поэтому в реакции анионной полимеризации активно участвуют мономеры, имеющие поляризованные двойные связи (стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и др.).

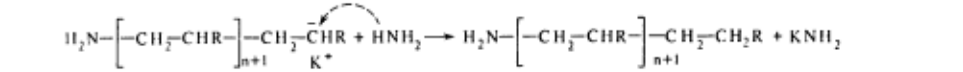
2. Рост цепи:

$$H_2N-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}HR} \xrightarrow{CH_2=CHR} H_2N-CH_2-CHR-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}HR} \xrightarrow{nCH_2=CHR}$$

$$\rightarrow H_2N-[-CH_2-CHR-]_{n+1}-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}HR}$$

В процессе этой реакции, как и при каталитической полимеризации, мономер занимает место между макрокарбанионом и противоионом.

3. Обрыв цепи. Реакция передачи цепи на растворитель или на мономер может вызвать прекращение роста макромолекулярной цепи:



Установлено, что скорость анионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора: $v = k[M^2]\sqrt{[K]}$, где [M] — концентрация мономера; [K] — концентрация катализатора. На активность растущего конца макромолекулы, заряженной отрицательно, влияет строение предшествующих ему звеньев макроцепи. Активность карбаниона значительно снижается с увеличением стерического влияния (например, напряжения) в отдельных участках макромолекулы.

В качестве катализатора анионной полимеризации часто выступают щелочные металлы. Они способствуют окислительно-восстановительным реакциям, протекающим между этими металлами и мономерами. Образующиеся металлорганические соединения катализируют дальнейший рост макромолекулярной цепи:

$$2Na + CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow \overset{+}{N}a\overline{C}H_2-CH=CH-\overline{C}H_2\overset{+}{N}a \xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

$$\rightarrow \overset{+}{N}a\overset{-}{C}H_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-\overline{C}H_2\overset{+}{N}a \xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2} \ldots$$

Полимеризация в этом случае протекает на поверхности щелочного металла (натрия). Мономер (бутадиен), адсорбируясь на металле, поляризуется и реагирует с карбанионом. Однако образующийся натрийбутадиеновый (и натрийизопреновый) каучук нестереорегулярен.

Впервые синтез каучука из бутадиена методом анионной полимеризации с применением металлического натрия в промышленных масштабах был осуществлен в СССР.

Мономеры, вступающие в анионную полимеризацию, по реакционной активности можно расположить в ряд:

акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > стирол > > бутадиен

Следует отметить, что стирол и диены (например, бутадиен) — мономеры, способные одинаково хорошо полимеризоваться под влиянием как свободных радикалов (радикальная полимеризация), так и ионов (ионная полимеризация).

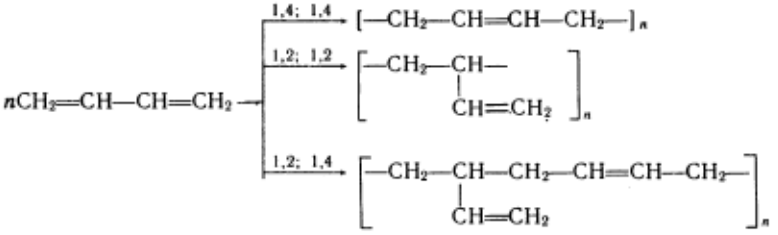
§ 5. Анионно-координационная полимеризация и стереорегулярные полимеры

В 1953 г. были открыты новые катализаторы анионной полимеризации. Они представляют собой комплексы металлорганических соединений с солями переходных металлов. Такие катализаторы, известные как катализаторы Циглера—Натта, обладают чрезвычайно высокой полимеризационной активностью. Полимеризация, возбужденная такими катализаторами, называется *анионно-координационной полимеризацией.* Наиболее известные катализаторы этого класса — комплексы триэтилалюминия с солями титана: $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ (или $TiCl_3$). Эти катализаторы позволили упростить и облегчить технологию получения многих полимеров. Например, для синтеза полиэтилена без таких катализаторов требуются жесткие условия (давление 150—250 МПа, температура около 300°С). Применяя катализаторы Циглера—Натта, полиэтилен получают при давлении, не превышающем 1 МПа, и температуре не выше 60°С. Полиэтилен, синтезированный без катализаторов Циглера—Натта, называют *полиэтиленом высокого давления* в противоположность *полиэтилену низкого давления* (с катализатором).

Свойства полиэтилена, полученного при низком давлении, отличаются от свойств полиэтилена, полученного при высоком давлении. Полиэтилен высокого давления — более эластичный и гибкий, при растяжении он образует прозрачную пленку. Полиэтилен низкого давления прочнее и жестче, его плотность выше, чем у полиэтилена высокого давления.

Еще более важную роль катализаторы Циглера—Натта сыграли в получении полимеров с высокорегулярным строением. Поэтому их часто называют *стереоспецифическими катализаторами.*

Известно, например, что при обычной полимеризации бутадиена присоединение его молекул друг к другу может происходить в 1,2- или 1,4-положении. В то же время возможно одновременное присоединение одной молекулы в 1,2-положение, а другой — в 1,4-положение:



Применение катализаторов Циглера — Натта позволяет синтезировать практически 100%-ный стереорегулярный (пространственно упорядоченный) полибутадиен с полимеризацией мономеров только в 1,4-положении и созданием *цис*-конфигурации в каждом элементарном звене (1,4-*цис*-полибутадиен)*. По некоторым показателям этот полимер мало отличается от натурального каучука, а по стойкости к старению даже превосходит его. Этим же методом можно получать изотактический полипропилен, а также полиизопрен (1,4-*цис*-полиизопрен), который служит синтетическим заменителем натурального каучука**.

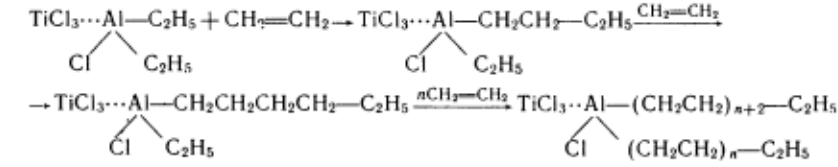
Кроме стереоизомерии большое влияние на свойства полимера оказывает изомерия, связанная с формой макроцепи. Например, используя катализаторы Циглера — Натта, можно синтезировать полиэтилен строго линейного строения (практически без боковых ответвлений), который имеет большую плотность, кристалличность и более высокую температуру плавления.

Катализаторы Циглера — Натта — гетерогенные катализаторы, поверхность которых влияет на ориентацию молекул мономера при полимеризации. Так, образование стереорегулярных полимеров при полимеризации олефинов возможно только при гетерогенном катализе. Правда, некоторые стереорегулярные полимеры могут образоваться и в отсутствие таких катализаторов — в гомогенных средах, а также при соблюдении определенных условий (при протекании реакций по свободнорадикальному или катионному механизму).

Механизм анионно-координационной полимеризации можно представить следующим образом. При взаимодействии $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$ образуется *активный комплекс:*

$$2Al(C_2H_5)_3 + 2TiCl_4 \rightarrow \underbrace{2Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_3}_{\text{комплекс}} + C_2H_4 + C_2H_6$$

Выпавший из раствора $TiCl_3$ адсорбируется поверхностью хлордиэтилалюминия, создавая центры активации, к которым присоединяются молекулы мономера путем внедрения между атомом алюминия и этильной группой. Все последующие акты присоединения мономеров протекают с удлинением углеводородной цепи комплекса:

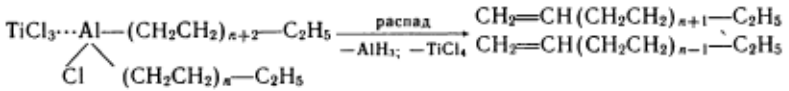


---

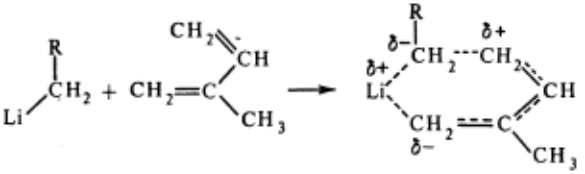
* В СССР этот каучук производится под маркой СКД. Его промышленное производство явилось результатом исследований советских химиков под руководством Б. А. Долгоплоска и А. А. Короткова, которые в 1950—1960 гг., независимо от работ Циглера и Натта, осуществили процесс каталитической стереополимеризации диеновых углеводородов, что привело к получению стереорегулярных каучуков.

** В настоящее время в промышленном масштабе выпускается каучук СКИ-3 стереорегулярного строения, в котором содержание 1,4-*цис*-звеньев изопрена достигает 92—99% (в натуральном каучуке они составляют 98%).

При распаде комплекса образуется смесь высокомолекулярных продуктов стереорегулярного строения:

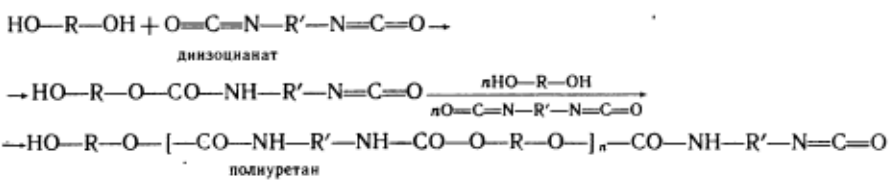


Стереорегулярные полимеры (например, 1,4-*цис*-полиизопрен) образуются и при использовании литийорганических катализаторов (бутиллития, бутилнатрия и др.). При этом образование активного центра можно представить в виде



§ 6. Ступенчатая полимеризация

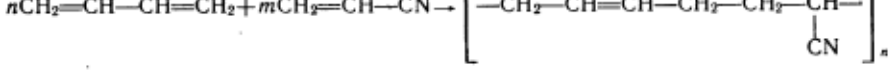
Этот вид полимеризации отличается от цепной полимеризации тем, что процесс протекает путем постепенного (ступенчатого) присоединения молекул мономера друг к другу за счет перехода подвижного атома водорода (или группы атомов) от мономера к растущей макроцепи. Поэтому в реакцию ступенчатой полимеризации вступают такие полифункциональные мономеры, которые содержат или подвижный атом водорода, или группу, способную его присоединить. Рассмотрим, например, образование полиуретана:



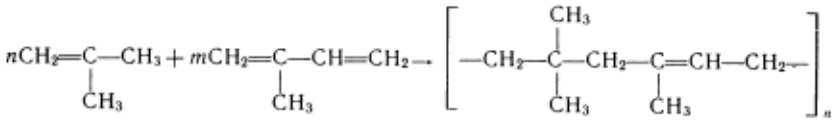
Промежуточные соединения, которые образованы постепенным присоединением молекул мономера друг к другу, вполне устойчивы. Ступенчатая полимеризация катализируется водой, кислотами, щелочами и солями.

§ 7. Сополимеризация

Сополимеризация — процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких р а з л и ч н ы х по природе мономеров. Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СКН), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него изготовляют уплотнительные прокладки для деталей, соприкасающихся с маслами и растворителями:



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получается бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:



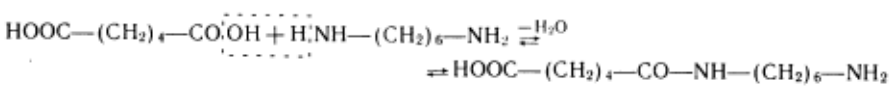
При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их раздельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции принимают участие несколько мономеров.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

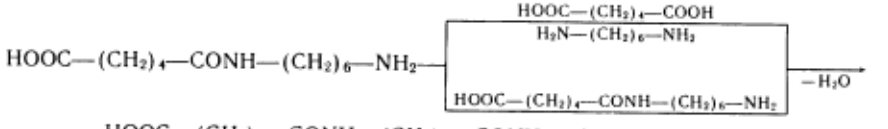
Поликонденсация — процесс образования полимеров путем химического взаимодействия молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.).

В процессе поликонденсации происходит взаимодействие между собой функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров (—OH, —COOH, —NH_2, галогены, подвижный водород и др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональными.

Приведем примеры некоторых реакций поликонденсации. При реакции адипиновой кислоты с гексаметилендиамином на первой стадии образуется устойчивое соединение с той же функциональностью (т. е. бифункциональное):

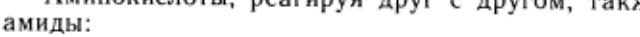


При дальнейшей поликонденсации процесс наращивания полимерной цепи может идти различными путями: или взаимодействием образовавшегося димера с одним или двумя различными мономерами, или реакцией между отдельными фрагментами будущего полимера:



В результате реакции образуется полиамид (полиамид-6,6).

Аминокислоты, реагируя друг с другом, также образуют полиамиды:



Реакция между двухосновными кислотами и двухатомными спиртами приводит к получению полиэфиров, из которых наибольшее значение имеют полиэфиры на основе ароматических и непредельных двухосновных кислот:

$$n\text{HOOCRCOOH} + n\text{HOR'OH} \rightleftarrows \text{HO}-[\text{OCRCOOR'O}]_n-\text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$$

Для ускорения реакции поликонденсации применяются катализаторы — органические и минеральные кислоты (уксусная, молочная, бензойная, соляная и серная).

§ 8. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, мономеры делятся на:

1. Мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:

$$n\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightleftarrows [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n + n\text{H}_2\text{O}$$

2. Мономеры, содержащие в молекуле взаимодействующие разнородные функциональные группы:

$$n\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightleftarrows [-\text{NH}-\text{R}-\text{CO}-]_n + (n-1)\text{H}_2\text{O}$$

3. Мономеры с невзаимодействующими однородными функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии между собой мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:

$$n\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + n\text{HOOC}-\text{R'}-\text{COOH} \rightleftarrows [-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R'}-\text{CO}-]_n + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$$

4. Мономеры с невзаимодействующими разнородными функциональными группами, например $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{OH}$ (аминоспирт). Такие мономеры для синтеза полимеров применяются редко.

Если в поликонденсации участвуют однотипные мономеры, то такой процесс называется *гомополиконденсацией:*

$$n\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH} \rightleftarrows \text{H}-[-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-]_n-\text{OH} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$$

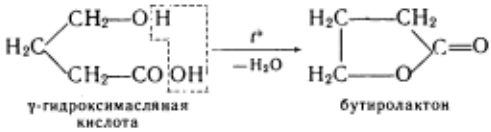
В случае разнотипных мономеров имеет место *гетерополиконденсация:*

$$n\text{HOROH} + n\text{HOOCR'COOH} \rightleftarrows \text{H}-[-\text{OROOCR'CO}-]_n-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$$

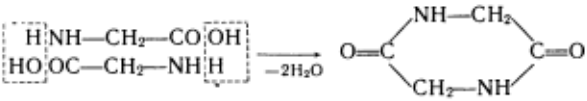
Известно, что структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (*линейная поликонденсация*). Если в поликонденсацию вступают мономеры с функциональностью, равной трем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры. Такая

поликонденсация называется *пространственной*. Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними. Дело в том, что при взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться (на первой стадии) вместо линейной молекулы циклическое соединение (пяти- или шестичленный цикл), устойчивое согласно теории напряжения Байера. Например, из γ-гидроксимасляной кислоты в результате внутримолекулярной конденсации образуется вместо полимера циклический бутиролактон:



Циклическая структура может возникнуть и в результате межмолекулярной конденсации:



Циклизация затрудняется с увеличением расстояния между функциональными группами, в результате чего образуются малоустойчивые циклы. Таким образом, способность бифункциональных мономеров к циклизации зависит от напряженности образующего цикла, что, в свою очередь, определяется расстоянием между функциональными группами.

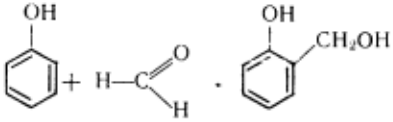
Кроме того, на процесс поликонденсации и на реакционную способность мономеров влияет также и расположение функциональных групп. Например, внутримолекулярная циклизация становится невозможной, если две функциональные группы находятся в *п*-положении бензольного кольца. В то же время циклизация происходит, если эти группы находятся в *о*-положении. Оказывают влияние и стерические факторы. Так, если в *о*-положении присутствуют нереакционноспособный заместитель или мешающие друг другу в пространстве функциональные группы, то это сказывается и на процессе поликонденсации. Например, близость аминогрупп в *о*-фенилендиамине способствует образованию циклических продуктов, что приводит иногда к полному прекращению линейной поликонденсации.

Итак, циклизация затрудняет, а часто и вообще препятствует процессу поликонденсации в целом. Поэтому при введении в эту

реакцию мономеров необходимо учитывать их способность к побочным реакциям, в частности к циклизации.

Поликонденсация также состоит из трех основных стадий.

1. Образование активных центров (функциональных групп). Как правило, при поликонденсации исходные мономеры уже содержат активные функциональные группы. Однако бывает и так, что эти группы создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолоформальдегидных полимеров активные центры (метилольные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

2. Рост цепи. В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации.

Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является независимость отдельных актов роста цепи друг от друга. Поэтому процесс поликонденсации можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т. д.

3. Прекращение роста и обрыв цепи. Вторая характерная особенность реакции поликонденсации — ее обратимый характер. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции). Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные продукты. Для этого или повышают температуру реакционной среды, или процесс ведут при пониженном давлении. Первое необходимо для понижения вязкости реакционной среды, которая возрастает по мере течения реакции поликонденсации, а к снижению давления в реакторе прибегают, чтобы высокая температура не разрушала полимер. Таким образом, молекулярная масса полимера и скорость поликонденсации зависят от положения равновесия. Оно, в свою очередь, определяется концентрацией мономера, температурой, катализатором и т. д.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: вследствие установившегося равновесного состояния, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул.

Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и даже побочные продукты.

§ 9. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией* или *совместной поликонденсацией*. В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры — *блоки*. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называется *блок-сополиконденсацией*. Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем. При этом необходим некоторый избыток адипиновой кислоты. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы:

$$(n+1)HOOC-(CH_2)_4-COOH + nHO-CH_2-CH_2-OH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HO-[OC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2-O-]_n-OC-(CH_2)_4-COOH + 2nH_2O$$

Добавляя затем гексаметилендиамин, «сшивают» эти блоки и получают блок-сополимер — полиэфирамид:

$$2HO-[OC(CH_2)_4COOCH_2CH_2O]_n-OC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix} HO-[-OC(CH_2)_4COOCH_2CH_2O-]_n-OC(CH_2)_4CO-NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (CH_2)_6 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ HO-[-OC(CH_2)_4COOCH_2CH_2O-]_n-OC(CH_2)_4CO-NH \end{matrix}$$

ГЛАВА XIV

Химические превращения полимеров

Химические реакции высокомолекулярных соединений в основном мало отличаются от реакций низкомолекулярных органических веществ. Однако на характер этих реакций оказывают влияние размер и сложность строения полимерных молекул.

В результате превращений полимерных соединений могут образовываться новые классы высокомолекулярных веществ. При действии химических соединений, в основном низкомолекулярных, полимеры могут настолько изменять свои физические и химические свойства, что часто возникают материалы с совершенно новыми свойствами. Кроме того, с помощью химических превращений получают полимеры, которые до сих пор не удавалось синтезировать прямым путем из исходных мономеров. Например, из-за неустойчи-

вости винилового спирта такой полимерный продукт, как поливиниловый спирт, синтезируют не полимеризацией этого мономера, а омылением поливинилацетата.

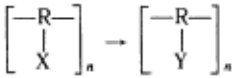
Химические превращения, приводящие к резкому изменению химического состава полимера, могут быть двух видов: реакции элементарных звеньев полимерной цепи (полимераналогичные превращения) и макромолекулярные реакции.

§ 1. Полимераналогичные превращения

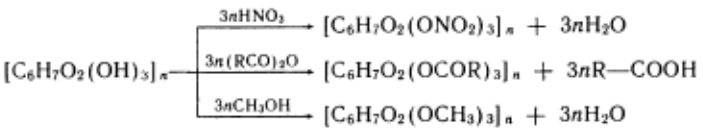
Химические превращения, при которых происходит изменение химического состава без изменения формы и длины макромолекулярной цепи полимера, т. е. без изменения степени полимеризации, называются *полимераналогичными превращениями* или *реакциями звеньев полимерной цепи.*

К таким реакциям относятся внутримолекулярные химические превращения полимеров, а также реакции функциональных групп и атомов полимеров с низкомолекулярными веществами. При этом исходное и образующееся соединения называются *полимераналогами.*

Уравнения реакций, при которых макромолекула реагирует отдельными ее участками, или звеньями, можно изобразить в общем виде:

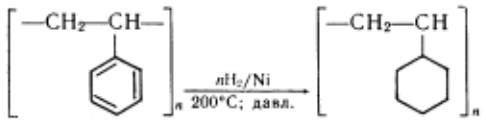


Наиболее хорошо изучены химические превращения некоторых природных полимеров, например целлюлозы. Различные простые и сложные эфиры целлюлозы, применяемые для производства пластических масс, волокон, пленок, лаков и других материалов, можно получать при действии на целлюлозу некоторых реагентов (см. гл. VI, § 20):

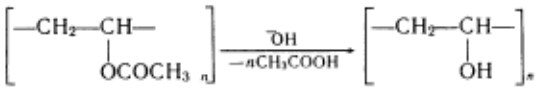


Известны и другие превращения целлюлозы.

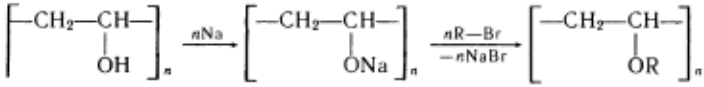
Полимераналогичные превращения характерны не только для природных, но и для синтетических полимеров. Так, первой изученной реакцией таких превращений было каталитическое восстановление полистирола:



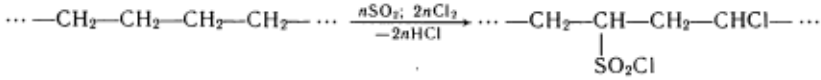
Как упоминалось, из поливинилацетата можно синтезировать поливиниловый спирт:



Образовавшийся продукт, как известно, может претерпевать и дальнейшие химические изменения, характерные для спиртов, например:

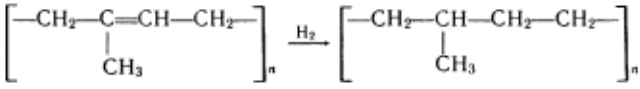


Сульфохлорирование полиэтилена дает продукт, способный в дальнейшем вступать в процесс вулканизации:



Такие полимерные соединения обладают хорошими механическими свойствами, устойчивостью к озону, маслам и многим другим химическим реагентам. На основе сульфохлорированного полиэтилена изготавливают композиции для антикоррозионной защиты строительных материалов. Этот модифицированный полимер аналогичен резинам, но превосходит их по всем показателям.

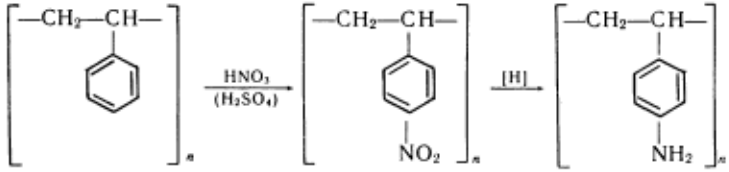
Полное гидрирование полиизопрена приводит к образованию полимерного продукта с совершенно новыми свойствами:



Такой полимер отличается прежде всего высокой устойчивостью к окислителям (например, озону).

При обработке хлором натурального каучука получают хлорированный каучук, который широко используется для антикоррозионных покрытий. Появление новых свойств связано с заменой активной двойной связи более устойчивой насыщенной группировкой.

Получение анионообменных смол основано на превращении полистирола в полиаминостирол:



С помощью подобных превращений образуются и катионоактивные смолы.

Следует отметить, что полимеры, имеющие ненасыщенные группировки в макромолекулах, легче вступают в реакции полимераналогичных превращений, чем полимеры с насыщенными связями.

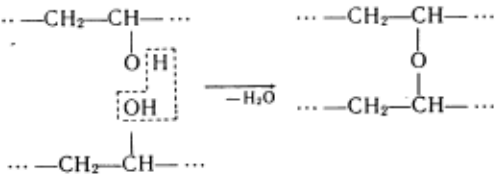
Таким образом, использование полимераналогичных превращений открывает большие возможности для химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов.

Выделение индивидуальных высокомолекулярных соединений, образованных в результате полимераналогичных превращений, крайне затруднено. Это объясняется тем, что исходные, промежуточные и конечные продукты реакции находятся в одной макромолекулярной цепи. Если же реакция протекает в одном направлении и достигается полная степень превращения, то индивидуальные высокомолекулярные продукты могут быть выделены сравнительно легко. В остальных случаях результаты химических превращений являются среднестатистическими.

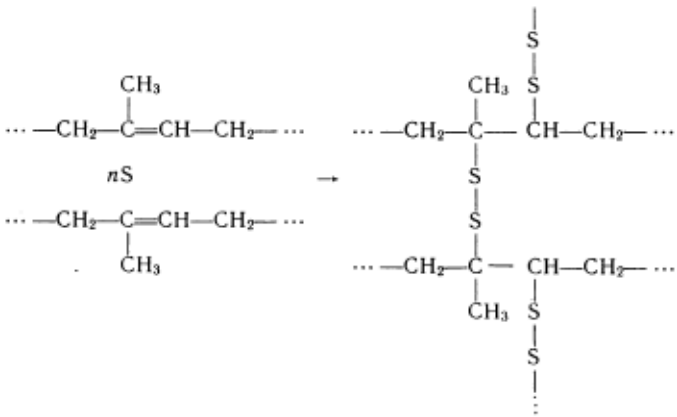
§ 2. Макромолекулярные реакции

Если при химических превращениях полимеров изменяется степень полимеризации (а иногда и структура основной цепи полимера), то такие реакции называются *макромолекулярными*.

Большинство этих реакций в отличие от полимераналогичных превращений ведут к образованию пространственных структур с одновременным возрастанием молекулярной массы полимера (*межмолекулярные реакции*). Например, при взаимодействии двух макромолекул под влиянием низкомолекулярного вещества происходит «сшивание» их с получением пространственного полимера большой молекулярной массы:



Характерным примером межмолекулярных реакций является процесс вулканизации каучуков, идущий в присутствии ускорителей и активаторов. При взаимодействии серы с каучуком возникают сульфидные или дисульфидные «мостики» между его линейными макромолекулами. Образующийся пространственно-структурированный продукт (резина) характеризуется повышенной твердостью и прочностью, нерастворимостью. Его пластические деформации уменьшаются, а высокоэластичные — возрастают по сравнению с невулканизированным каучуком:



Таким образом, при макромолекулярных реакциях в отличие от полимераналогичных превращений макромолекулы вступают в реакцию как единое целое. Достаточно прореагировать хотя бы одной функциональной группе в макромолекуле полимера, чтобы она полностью лишилась кинетической самостоятельности.

Особое место среди макромолекулярных реакций занимают реакции концевых групп полимеров. Однако вследствие их малого числа при большой молекулярной массе полимера эти реакции практически не оказывают особого влияния ни на состав и строение полимера, ни на степень его полимеризации.

§ 3. Деструкция полимеров. Основные виды деструкции

В процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов в зависимости от характера воздействующих на них факторов (химических или физических), а также при химических превращениях и переработке полимеров происходит постепенное их разрушение — *деструкция*. Этот процесс протекает с разрывом связей основной макромолекулярной цепи, что приводит к понижению молекулярной массы полимера (часто без изменения его химического состава).

Деструкция, являясь одним из видов «старения» полимеров, — довольно распространенная реакция в химии высокомолекулярных соединений. Она может играть как положительную роль (например, для установления строения полимеров, получения некоторых индивидуальных веществ из природных полимеров: аминокислот из белков, глюкозы из крахмала и целлюлозы и т. д.), так и отрицательную. Являясь необратимой химической реакцией, деструкция приводит к нежелательным изменениям в структуре полимеров при их эксплуатации. Это необходимо учитывать при использовании полимерных материалов в строительстве, когда они подвергаются многим неизбежным отрицательным воздействиям. Факторы, приводящие к деструкции полимеров, можно разделить на физические (тепло, свет, ионизирующее излучение, механическая энергия и др.) и химические (гидролиз, алкоголиз, окисление и т. д.).

Процесс деструкции во многом зависит от природы и строения полимера. Химическая деструкция, например, наиболее характерна для гетероцепных полимеров (целлюлоза, крахмал, белки, полиамиды, полиэфиры, полиуретаны и т. д.) и протекает с разрывом связи углерод — гетероатом.

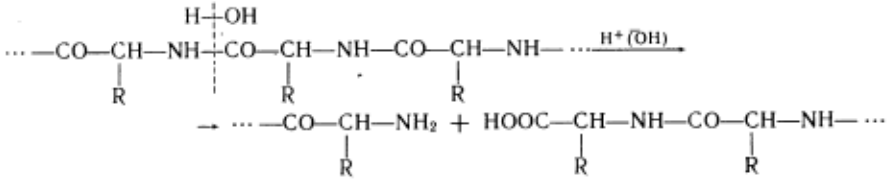
В результате деструкции полимеров наряду с уменьшением молекулярной массы изменяются химические и физические свойства, что часто делает полимер непригодным для его дальнейшей эксплуатации.

Рассмотрим основные виды деструкции полимеров, происходящие под воздействием различных факторов.

Деструкция под влиянием химических реагентов (химическая деструкция) может протекать под действием воды, спиртов, кислот, щелочей, аминов, фенолов, аммиака, кислорода и т. д. Наиболее распространенным видом химической деструкции является гидролиз. Например, под влиянием кислоты (кислотный гидролиз) из крахмала можно получать глюкозу:

$$[C_6H_{10}O_5]_n \xrightarrow{H_2O(H^+)} nC_6H_{12}O_6$$

Под действием кислот или щелочей возможен гидролиз полимеров, содержащих амидную связь:



В результате такого разрыва образуются две макромолекулы, содержащие амино- и карбоксильную группы.

Гидролитическая деструкция, катализируемая кислотами и щелочами, а также окислительная деструкция особенно нежелательны в случае применения полимеров в качестве антикоррозионных покрытий.

Механическая деструкция происходит при приложении механических напряжений. Это один из часто встречающихся видов деструкции полимеров, так как полимерные материалы при эксплуатации могут подвергаться самым различным видам деформации. При механической деструкции происходит изменение структуры и свойств полимеров, связанное с разрывом макромолекул. Такой разрыв в присутствии кислорода воздуха способствует возникновению свободных радикалов, которые инициируют цепной процесс окислительной деструкции. Это вызывает еще более глубокие изменения и разрушения полимеров.

Окислительная деструкция характерна как для гетероцепных, так и для карбоцепных полимеров. Этот вид деструкции протекает по свободнорадикальному цепному механизму. Чаще всего полимер подвергается одновременному действию кислорода и тепла. При

этом наблюдается так называемая термоокислительная деструкция, имеющая также цепной механизм. Свободные радикалы появляются при распаде гидропероксидов, образующихся при окислении полимеров. Скорость окислительной деструкции зависит от строения полимеров. Так, полимеры, содержащие в цепи кратные связи, быстрее подвергаются деструкции, чем насыщенные.

Термическая деструкция протекает при нагревании полимеров и в значительной степени зависит от их химического строения. Этот процесс идет по радикальному механизму и сопровождается разрывом химических связей и снижением молекулярной массы полимера. Термическая деструкция ускоряется в присутствии соединений, легко распадающихся на свободные радикалы. Однако эта деструкция может идти и по ионному (ионно-радикальному) механизму. При повышенной температуре скорость деструкции возрастает. Для различных полимеров существует свой порог термической устойчивости. Большинство из них разрушается уже при 200—300°С, но имеются и термостойкие полимеры, как, например, политетрафторэтилен, который выдерживает нагревание свыше 400°С.

Фотохимическая деструкция имеет большое практическое значение. Изделия из полимерных материалов при эксплуатации на воздухе всегда подвергаются действию света. Это приводит к их преждевременному «старению», связанному с разрывом полимерной цепи под действием энергии света с длиной волны от 300 до 400 нм. При этом активными центрами чаще всего являются карбонильные и другие кислородсодержащие группы. В реальных условиях необходимо учитывать и влияние кислорода воздуха, который способствует окислению полимера (фотоокисление). Фотохимическая деструкция, протекающая по цепному радикальному механизму, вызывает необратимые изменения в полимере. Наиболее страдают от фотоокисления пленочные материалы и волокна.

Фотохимическая деструкция зависит от продолжительности и интенсивности освещения. Так, полиэтилен разрушается при освещении в течение 2—3 лет (в темноте, при обычной температуре за этот срок не наблюдается никаких изменений в структуре полимера). Жесткость пленок из бутадиенстирольного каучука после 20 дней естественного облучения в марте увеличивается на 870%, а в мае — на 1700% (в темноте за 3 года свойства этого материала изменяются только на 200%).

Радиационная деструкция происходит под влиянием нейтронов, а также α-, β-, γ-излучения. В результате разрываются химические связи (С—С, С—Н) с образованием низкомолекулярных продуктов и макрорадикалов, участвующих в дальнейших реакциях. Облучение полимеров изменяет их свойства с образованием двойных связей или пространственных структур (трехмерной сетки) или приводит к деструкции. Но иногда происходит и улучшение качеств облучаемого полимера. Например, полиэтилен после радиационной обработки приобретает высокую термо- и химическую стойкость. Радиоактивное излучение, ионизируя полимерные материалы, способно вызывать в них и ионные реакции.

Биологические факторы также могут способствовать деструкции полимеров. Многие из них (нитрат целлюлозы, поливинилацетат, казеин и некоторые натуральные и искусственные каучуки) подвергаются действию микроорганизмов. Однако такие полимеры, как полиэтилен, полистирол, тефлон и др., устойчивы к действию биологических факторов. Это необходимо учитывать при выборе полимерных строительных материалов.

Изучение процессов деструкции полимеров позволяет разрабатывать научные основы их стабилизации (устойчивости).

§ 4. Стабилизация полимеров

Увеличение срока эксплуатации полимерных материалов в различных областях народного хозяйства, в том числе и строительстве, без существенного изменения их физико-химических свойств — одна из главных задач, стоящих перед химиками и технологами.

С целью предупреждения или замедления старения полимеров к ним добавляют различные стабилизаторы: антиоксиданты, фотостабилизаторы, антирады, противоутомители, пассиваторы и др.

Антиоксиданты (антиокислители) — ингибиторы термоокислительной деструкции полимеров, протекающей по цепному радикальному механизму. Действие антиоксидантов направлено на снижение концентрации пероксидных радикалов, образующихся при окислении. Это можно выразить следующей схемой:

$$\sim R{-}H \xrightarrow{[O]} \sim R^{\bullet}$$

$$\sim R^{\bullet} \xrightarrow{O_2} \sim ROO^{\bullet}$$

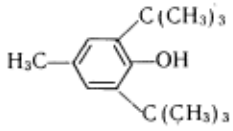
$$\sim ROO^{\bullet} + \sim R{-}H \rightarrow \sim ROOH + \sim R^{\bullet}$$

$$\sim R^{\bullet} + H{-}A \rightarrow \sim R{-}H + A^{\bullet}$$

$$\sim ROO^{\bullet} + H{-}A \rightarrow \sim ROOH + A^{\bullet}$$

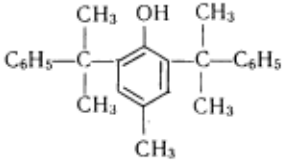
где A• — малоактивный радикал; ∼R — полимерная цепь, H—A — антиоксидант.

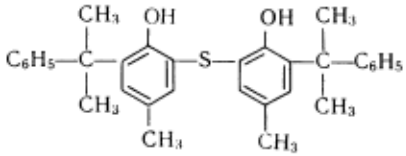
В качестве антиоксидантов применяются ароматические амины (например N-фенил-α (или β)-нафтиламины — *неозоны* A и D), производные парафенилендиамина и дифениламина, двухатомные фенолы, алкилфенолы, например *ионол:*



Строение этих соединений определяет те функции, которые они выполняют. Например, подвижный водород гидроксильной группы ионола легко присоединяется к радикалу, образуя малоактивный радикал, который не способен продолжать реакционную цепь.

К эффективным стабилизаторам процесса деструкции полимеров относятся следующие производные ионола:





Изделия из полипропилена, стабилизированные этими антиоксидантами, можно эксплуатировать при 120°С в течение очень длительного времени.

Для повышения устойчивости полимеров к фотохимической деструкции используют такие органические соединения, которые способны преобразовывать (трансформировать) поглощаемую ими световую энергию. При этом излучаемая такими соединениями световая энергия должна быть намного меньше, чем при поглощении, т. е. уже безопасной для полимера. Такими фотостабилизаторами, заранее вводимыми в полимер, могут быть производные оксибензофенона, пиперидина, эфиры салициловой кислоты и др.

Стабилизаторы, которые тормозят старение полимеров под влиянием радиоактивных излучений, называются *антирадами*. Это в основном ароматические соединения с конденсированными ядрами.

Стабилизаторы, способные улавливать свободные радикалы, могут применяться также и для борьбы с механической деструкцией изделий, которые подвергаются переменной нагрузке.

Следует также сказать, что многие полимерные материалы, применяемые в строительстве, к сожалению, горючи. Для предотвращения горючести или ее уменьшения к полимерам добавляют *антипирены*, из которых наибольшее распространение имеют галогенсодержащие органические соединения: гексабромбензол, октабромдифенил и др.

ГЛАВА XV

Отдельные представители высокомолекулярных соединений и применение их в современной строительной индустрии

Строительная индустрия относится к наиболее крупным потребителям синтетических полимеров. Поэтому применение полимеров в строительстве и производство строительных материалов на их основе непрерывно увеличивается из года в год. Одновре-

менно расширяется и их ассортимент. Это связано с тем, что требования, предъявляемые к традиционным строительным материалам, качественно меняются. Известные в течение многих веков материалы, используемые в строительстве, с каждым годом все меньше отвечают задачам, стоящим перед индустриальными методами их производства и перед современной архитектурой.

Полимерные материалы обладают необходимым комплексом ценных физико-химических и строительно-эксплуатационных свойств. Это прежде всего прочность, небольшая объемная масса (пено- и поропласты) и эластичность, высокая водо-, газо- и паронепроницаемость, химическая стойкость и устойчивость к коррозии. Применение пластмасс в строительстве значительно уменьшает вес строительных конструкций, что способствует разрешению одной из основных задач капитального строительства. Кроме того, при этом возможно гораздо больше интересных инженерных и архитектурных решений. Если же добавить к этому и такое достоинство полимерных строительных материалов, как простота их промышленного производства, позволяющая максимально автоматизировать почти все технологические процессы, то станет вполне понятной причина широкого проникновения полимеров в современное строительство.

Полимерные материалы широко употребляются для внешней и внутренней отделки зданий, покрытия полов, тепло-, звуко- и гидроизоляции и герметизации стыков при крупнопанельном строительстве. Из них изготовляются санитарно-техническое оборудование, светопрозрачные стеновые и кровельные панели и различные строительные детали. Номенклатура полимерных строительных материалов и строительных изделий на основе полимеров превышает несколько тысяч наименований.

Однако использование полимерных материалов в строительстве не означает отказа от классических строительных материалов. Напротив, они в известной мере модернизируются и улучшаются чаще всего именно с помощью полимеров, приобретая при этом ряд новых и ценных качеств. Например, добавление полимеров в бетоны и цементные растворы намного улучшает их свойства. Синтетические клеи позволяют соединять древесные материалы с пластмассами, склеивать металлические конструкции и железобетон, покрывать металлы полимерной пленкой, защищая их от коррозии. При этом значительно снижается себестоимость таких изделий: металлопласт почти в 10 раз дешевле нержавеющей стали.

В настоящее время уже определились основные направления наиболее целесообразного использования полимеров в строительстве. Рулонные и плиточные материалы все шире применяются для покрытия полов (например, на основе поливинилхлорида), а на основе вспененных полимеров могут быть изготовлены новые виды тепло- и звукоизоляционных материалов для утепления зданий. Большое значение имеют синтетические лакокрасочные материалы, бумажно-слоистые пластики, пленки, моющиеся обои для отделки

стен. Перспективно использование при крупнопанельном строительстве долговечных латексных кровельных покрытий, мастичных и профильных материалов на основе синтетических каучуков. Внедрение древесностружечных и древесноволокнистых плит позволяет изготовлять встроенную мебель и шкафы, перегородки, высококачественные дверные блоки. Полимерные материалы широко применяются в производстве различных санитарно-технических изделий и канализационных труб, в качестве связующего при производстве стеклопластика и других строительных материалов.

Следует сказать, что полимеры в чистом виде в качестве связующего в производстве строительных материалов применяются крайне редко. Из них обычно составляют соответствующие композиции с добавлением пластификаторов, мягчителей, отвердителей, стабилизаторов и красителей. При этом стремятся снизить их расход в формовочных массах, создавая высоконаполненные композиции.

Итак, пластмассы и изделия из них, используемые в строительстве, настолько разнообразны, что возникает необходимость более подробного знакомства с основными представителями полимерных материалов и их применением в этой области.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

§ 1. Полиэтилен

Полиэтилен $[—CH_2—CH_2—]_n$ — продукт полимеризации этилена. В зависимости от способа получения различают полиэтилен высокого и низкого давления. Полиэтилен низкого давления, получаемый методом ионной полимеризации при низком или нормальном давлении в присутствии катализаторов Циглера — Натта, имеет линейную структуру и характеризуется высокой степенью кристалличности, что придает ему большую плотность. Средняя молекулярная масса такого полиэтилена составляет 50—800 тыс. Все это отличает его от полиэтилена высокого давления, который образуется при радикальной полимеризации и имеет меньшую устойчивость к повышению температуры и незначительную твердость.

Полиэтилен находит широкое применение в строительной технике. Например, при строительстве оросительных каналов в качестве облицовочного материала вместо бетона используется полиэтиленовая пленка. Эта же пленка, пропускающая свыше 90% ультрафиолетового излучения, используется при сооружении теплиц. Из полиэтилена изготавливаются трубопроводы для воды и агрессивных жидкостей (кислот, щелочей и т. д.), оболочки кабелей, шланги, а также различные декоративные плитки и покрытия в целях защиты от атмосферных воздействий и коррозии. Например, полиэтиленовой пленкой можно покрывать листы алю-

миния. Образующийся алюмопласт, обладая эластичностью, устойчивостью против коррозии и химически агрессивных жидкостей, применяется с различными целями, в том числе и для декоративной отделки строительных конструкций.

§ 2. Полипропилен и полиизобутилен

Полипропилен $[—CH_2—CHCH_3—]_n$ и полиизобутилен $[—CH_2—C(CH_3)_2—]_n$ получают ионной полимеризацией соответственно пропилена и изобутилена, используя в качестве катализатора в первом случае комплекс Циглера — Натта, а во втором — различные соединения галогена ($AlCl_3$, BF_3, $AlBr_3$). Средняя молекулярная масса полипропилена 300—700 тыс., а полиизобутилена 70—225 тыс. В химическом отношении полипропилен аналогичен полиэтилену, но отличается значительно бóльшей механической прочностью, что позволяет применять его для изготовления водопроводных труб различного диаметра, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозионными и декоративными целями. Особое значение для строительства приобрела полипропиленовая пленка, употребляемая в качестве гидроизоляционного материала. Для некоторых работ иногда готовят специальные асфальты с добавлением в них полипропилена в виде порошка, что значительно улучшает его свойства, повышает стойкость к старению и воздействию высоких температур. Полипропилен может идти на армирование цемента. Получаемый при этом строительный материал близок к асбестоцементу, но технология его изготовления и проще и безвреднее: нет контакта человека с асбестовой пылью.

Полиизобутилен представляет собой эластичный каучукоподобный материал, обладающий хорошей стойкостью к агрессивным средам и, что очень важно, водостойкостью. Это качество заслуживает особого внимания при производстве различных строительных работ, где полиизобутилен применяется в виде гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при сооружении фундаментов и для гидроизоляционных мембран при постройке автомобильных дорог. Увеличение прочности и жесткости конструкций из полиизобутилена при введении в него активных наполнителей (сажа, графит и др.) делает этот полимер еще более незаменимым материалом в строительстве.

§ 3. Полистирол (поливинилбензол)

Полистирол $[—CH_2—CH(C_6H_5)—]_n$ получают радикальной полимеризацией стирола с использованием инициаторов (блочным или эмульсионным методом). Блочный полистирол, имеющий среднюю молекулярную массу от 60 до 200 тыс., характеризуется высокой чистотой и пропускает до 90% излучения видимой части спектра.

Полистирол применяют для остекления зданий, изготовления декоративных стекол и цветных плиток для облицовки стен. Пено-

образный полистирол служит для устройства стен и потолков холодильных камер, облицовки в системах кондиционирования воздуха, изоляции холодильных установок. Пористый полистирол (пенопласт) употребляется в строительстве в качестве звуко- и теплоизоляционного материала. Он сохраняет тепло лучше специального теплоизоляционного кирпича.

Сополимеризацией стирола с синтетическим каучуком получен ударопрочный полистирол, из которого можно изготовлять канализационные трубы и другое санитарно-техническое оборудование. Из полистирола изготовляют латексные краски, эмали для внутренней отделки стен, гидроизоляционные пленки, антикоррозионные покрытия для защиты древесины, бетонных и кирпичных поверхностей. Вспененные гранулы полистирола используют в качестве заполнителя при получении легкого бетона.

§ 4. Поливинилхлорид (ПВХ)

Поливинилхлорид $[—CH_2—CHCl—]_n$ получают радикальной полимеризацией хлористого винила в основном эмульсионным методом в присутствии эмульгаторов. В качестве эмульгаторов используют поливиниловый спирт, растворимые эфиры целлюлозы, желатин и полиакриловую кислоту. Средняя молекулярная масса поливинилхлорида 62—155 тыс.

Поливинилхлорид (ПВХ) — один из самых распространенных полимеров, применяемых в строительстве. Из него изготовляют линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы, идущие на облицовку резервуаров, плавательных бассейнов и других технических емкостей, моющиеся обои, вентиляционные короба и пенопласты, трубы и водосточные желоба, не боящиеся коррозии.

Методом экструзии (выдавливания) из поливинилхлорида можно получать различные строительные изделия: плинтусы, карнизы, поручни, дверные ручки и т. д. В строительных целях употребляется как пластифицированный, так и непластифицированный поливинилхлорид. Пластификаторы понижают его температуру размягчения, увеличивают морозостойкость и придают мягкость и гибкость материалу. Из такого поливинилхлорида изготавливают пленки и линолеум. Непластифицированный поливинилхлорид (винипласт) обладает высокой механической прочностью, устойчивостью к агрессивным жидкостям и электроизоляционными свойствами.

Нанося на бумажную основу поливинилхлорид, получают новый рельефный отделочный материал — *пеноплен,* окрашенный в различные цвета.

§ 5. Поливинилацетат (ПВА)

Поливинилацетат (ПВА) $[—CH_2—CH(OCOCH_3)—]_n$ можно получить радикальной полимеризацией винилацетата одним из трех методов: в растворе, эмульсии или блоке. В зависимости от усло-

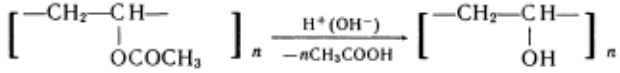
вий получения средняя молекулярная масса его составляет 10—1600 тыс.

Благодаря высокой адгезии ко многим материалам (стеклу, металлам, древесине и т. д.) поливинилацетат в виде дисперсии часто вводится в состав лаков и клеев; он применяется для покрытия дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои), черепицы и керамики для придания им гидрофобных свойств.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) входит в состав полимерцементных и полимербетонных покрытий, используется для получения бесшовных полов, не боящихся влаги, является основой водоэмульсионных красок, используемых для внутренней и наружной покраски жилищ, больниц, школ и других зданий культурно-бытового назначения (например, белая краска марки ЭВА-27А). Эти краски высыхают за 2—3 часа и дешевле масляных. Они обладают высокой адгезией к различным поверхностям, их можно наносить непосредственно на влажные стены или потолок. Кроме того, при высыхании этих красок выделяются только пары воды, а штукатурка, содержащая ПВАД, очень прочная и непачкающаяся. Вытесняя цементный раствор и густотертую масляную краску, ПВАД может использоваться в качестве связующего для крепления к стенам керамической плитки, а также входить в состав нового пропиточного препарата для предохранения древесины от гниения.

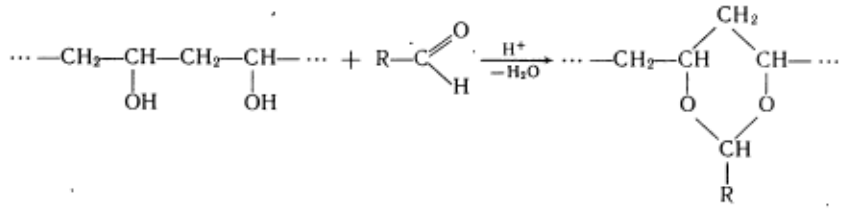
§ 6. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт $[—CH_2—CH(OH)—]_n$ получается кислотным или щелочным омылением поливинилацетата:



Средняя молекулярная масса полимера 5—1000 тыс.

Поливиниловый спирт образует с водой и щелочами вязкие растворы, из которых формуют волокна и пленки. Чтобы эти изделия не растворялись в воде, поливиниловый спирт подвергают химической обработке альдегидами, в результате чего образуются нерастворимые ацетали:



Поливинилацетали служат для производства высококачественных изоляционных лаков, прочных, прозрачных и гибких пленок для склеивания силикатных стекол (при изготовлении трехслойного безосколочного стекла «триплекс»). Для этого используют поливинилбутираль (бутафоль), который отличается очень высокой адгезией к стеклу и металлам, высокой эластичностью, морозо- и светостойкостью, а также прочностью и влагостойкостью.

Поливинилацетали (спиртовые растворы) являются составными частями многих клеев, например БФ-2, БФ-6 и др. В состав этих клеев входят резольные фенолформальдегидные и меламиноформальдегидные полимеры. Такие клеи, называемые конструкционными, могут прочно соединять металлы, пластмассы, дерево и силикатные материалы.

§ 7. Полиметилметакрилат

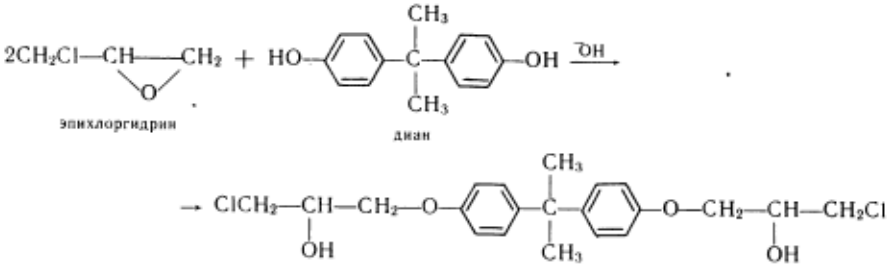
Полиметилметакрилат («органическое стекло», или плексиглас) $[—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—]_n$ получают радикальной полимеризацией, применяя блочный метод (средняя молекулярная масса достигает нескольких миллионов). В результате образуются прозрачные пластины и блоки, обладающие способностью пропускать 73,5% ультрафиолетового излучения (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100%, зеркальное силикатное — 3%, а обычное силикатное — 0,6%). По сравнению с обычным стеклом полиметилметакрилатное обладает явным преимуществом: оно более устойчиво к механическим нагрузкам, менее хрупко и легко обрабатывается. Однако его поверхностная твердость незначительна. Этот материал можно применять для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий и особенно теплиц. Органические стекла окрашиваются во все цвета и поэтому могут использоваться в виде листов для декоративных ограждений и специальных плиток (долговечных и химически стойких). Полиметилметакрилат применяется в производстве моющихся обоев и в виде дисперсии для красок и грунтовок.

Полимеры акриловой кислоты $[—CH_2—CH(COOH)—]_n$, или полиакрилаты, имеют меньшее практическое значение. На основе акриловых полимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации, можно изготовлять гидроизоляционные пленки. В результате совместимости этих полимеров с нитро- и ацетилцеллюлозой их вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водо- и атмосферостойкости.

Акриловые дисперсии придают бетону водонепроницаемость; их используют в качестве грунтовки при внутренней окраске стен, для изготовления водоэмульсионных красок, а также для пропитки пористых строительных материалов.

§ 8. Эпоксидные полимеры*

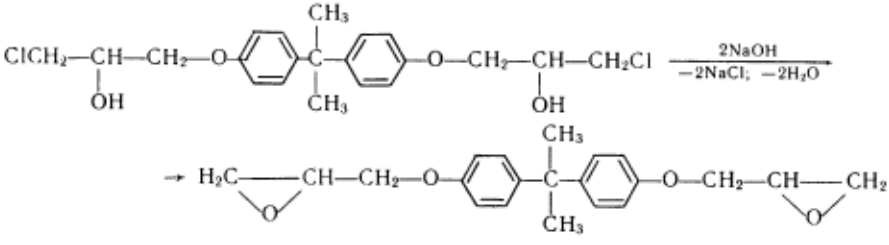
Наиболее распространенные эпоксидные полимеры получают поликонденсацией эпихлоргидрина глицерина с 4,4′-диоксидифенилпропаном (дианом) в щелочной среде. Вначале происходит взаимодействие эпихлоргидрина по эпоксигруппе с дианом с образованием вторичной спиртовой группы, находящейся в α-положении к атому хлора:



эпихлоргидрин

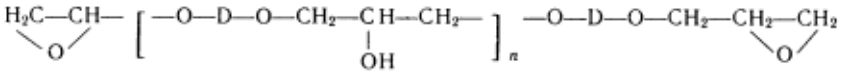
диан

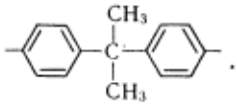
В щелочной среде гидроксильная группа участвует в выделении хлористого водорода с образованием новой реакционноспособной эпоксигруппы:



диэпоксид

Дальнейшее взаимодействие первичных продуктов конденсации с дианом приводит (в результате последовательной поликонденсации) к образованию эпоксидных полимеров линейного строения:



где D — остаток диана:  .

Эпоксидные полимеры представляют собой вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества (средняя молекулярная масса

* Часто эти и многие другие полимеры называют смолами. Однако такое название в применении к этим высокомолекулярным соединениям неверно. Смолы — это природные вещества, выделяемые растениями при нормальном физиологическом обмене, а также при их повреждении (шеллак, канифоль, янтарь и др.).

350—3500) от светло-желтого до коричневого цвета. Наличие в этих полимерах эпокси- и гидроксильных групп позволяет производить отверждение различными веществами, способными реагировать с этими группами. К таким отвердителям относятся полиамины (полиэтиленполиамин — ПЭПА, диэтилентриамин — ДЭТА и др.), полиамиды, полисульфиды, алифатические кислоты, ангидриды кислот. Под их действием эпоксидные полимеры переходят в нерастворимые соединения, имеющие трехмерную структуру. В промышленном строительстве при нанесении антикоррозионных покрытий используют эпоксидные полимеры, которые отверждают аминами. Незначительная усадка эпоксидных полимеров при этом объясняется присоединением амина по месту разрыва эпоксидного кольца без выделения других побочных продуктов.

Наибольшее распространение получили эпоксидные полимеры: ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-15, ЭД-14.

Материалы на основе эпоксидных полимеров обладают высокой адгезией к бетонам и растворам, металлам и пластическим массам.

Эпоксидные полимеры характеризуются значительной атмосферо- и водостойкостью, а также высокой инертностью ко многим химическим и агрессивным соединениям. Эти полимеры обладают высокими электроизоляционными свойствами. На их основе готовят различные связующие для производства пластических масс, клеи и клеевые композиции (с добавлением пластификаторов), эмали и шпаклевки, лакокрасочные материалы, химические мастики, замазки и бетоны.

Эпоксидные полимеры легко совмещаются с другими полимерами. Так, модификация эпоксидных полимеров с фенолоформальдегидными, фурановыми, кремнийорганическими и другими приводит к созданию новых, с заранее заданными свойствами антикоррозионных материалов, которые по стоимости значительно ниже эпоксидных полимеров. Совмещение эпоксидных полимеров с дегтевыми материалами позволяет получать прочные и экономичные связующие для полимербетонов и мастик. Для гидроизоляции железобетонных сооружений и антикоррозионной защиты металлических конструкций применяют фураноэпоксидную композицию. Разработаны и негорючие или самозатухающие покрытия на основе фосфорорганических эпоксидных полимеров. Эпоксидные полимеры используются и для приготовления полимеррастворов и полимербетонов, которые с успехом применяются в антикоррозионной технике.

§ 9. Полиэфирные полимеры

Эти полимеры получаются поликонденсацией гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами:

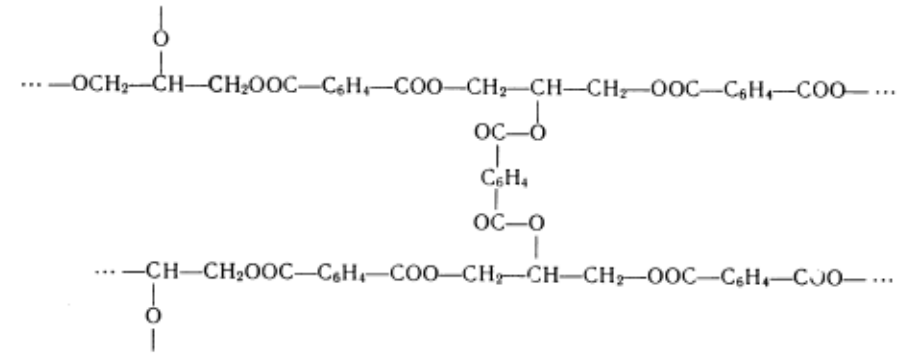
$$HO—(CH_2)_x—OH + HOOC—(CH_2)_y—COOH \xrightarrow[-(2n-1)H_2O]{}$$

$$\rightarrow HO—\left|—(CH_2)_x—OCO—(CH_2)_y—COO—\right|_z—H$$

В строительном деле широко применяются полиэфирные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина — *глифталевые полимеры* (алкидные* полимеры). В зависимости от соотношения исходных продуктов может образоваться линейный полиглицерофталат:



или полиэфиры пространственного строения (при избытке фталевого ангидрида):



Глифталевые полимеры используются при изготовлении лаков, эмалей, клеев, грунтовок и мастик, а также для производства алкидного линолеума и замазок для футеровок.

При поликонденсации многоатомных спиртов с непредельными многоосновными кислотами образуются *эфиромалеинатные полимеры,* идущие на изготовление стеклопластика и санитарно-технических изделий. При получении стеклопластиков часто используют и *эфиракрилатные полимеры,* образуемые при поликонденсации этиленгликоля с метакриловой кислотой.

Материалы, образованные на основе полиэфирных полимеров, могут быть окрашены минеральными или органическими пигментами и красителями (фталоцианиновыми или антрахиноновыми).

Некоторые полиэфирные полимеры склеивают стеклопластики с асбестоцементными и древесноволокнистыми плитами, сотопластами, а также друг с другом. Они используются при изготовлении некоторых шпаклевочных масс, применяемых для гидро- и пароизоляции бетона и наливных полов, приобретающих после отверждения высокую ударную прочность и стойкость к истиранию, действию воды и агрессивных сред. При добавлении паст некоторых органических красителей в диоктилфталате можно получать окрашенные монолитные полы. Иногда при изготовлении наливных

* Ранее термин «алкид» (от alcohol — спирт и acid — кислота) применяли ко всем полимерам, получаемым поликонденсацией многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Сейчас алкидами называют те полимеры, которые используются для получения поверхностных покрытий.

полов используют полиэфирно-кумароновые мастичные составы с минеральными наполнителями. Сочетание полиэфирных эластичных полимеров с хрупкими кумароновыми полимерами позволяет создавать покрытие полов с высокими эксплуатационными свойствами. Стеклоткань или стеклянное волокно, пропитанное растворами полиэфиров в стироле, превращается в стеклопласты, не уступающие по прочности стали, но со значительно меньшей плотностью. Из такого материала можно получать различные санитарно-технические изделия повышенной прочности (ванны, трубы и т. д.).

§ 10. Полиуретаны

Полиуретаны $[—CONH—R—NHCOO—R'—O—]_n$ синтезируют методом поликонденсации ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами (образующиеся линейные полимеры имеют среднюю молекулярную массу 10—40 тыс.):

$$nO{=}C{=}N—R—N{=}C{=}O + nHO—R'—OH \rightarrow [—CONH—R—NHCO—O—R'—O—]_n$$

Эти полимеры идут на приготовление антикоррозионных лаков, клеев, замазок и мастик, обладающих высокой адгезией к различным материалам. Они служат для заполнения швов химически стойких футеровок, для приклеивания поливинилхлоридного пластика к бетону и металлу. В последнем случае для повышения адгезии полиуретановых клеев используют в качестве растворителя тетрагидрофуран.

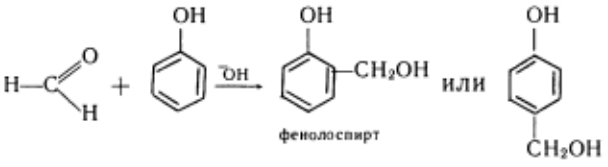
Этот полимер используется как пленкообразующее в лакокрасочной промышленности. Полиуретановые полимеры обладают прекрасной газо- и атмосферостойкостью. Газонаполненные полиуретаны (пеноуретаны) находят применение в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов. Так, изоляционные плиты из твердой полиуретановой пены толщиной в 7 см по своим изоляционным свойствам эквивалентны кирпичной стене толщиной в три кирпича, а по весу в 9 раз легче ее. Этот материал обычно используется в сочетании с металлическими конструкциями. Некоторые полиуретаны способны склеивать резину с металлом, а также образовывать каучукоподобные материалы.

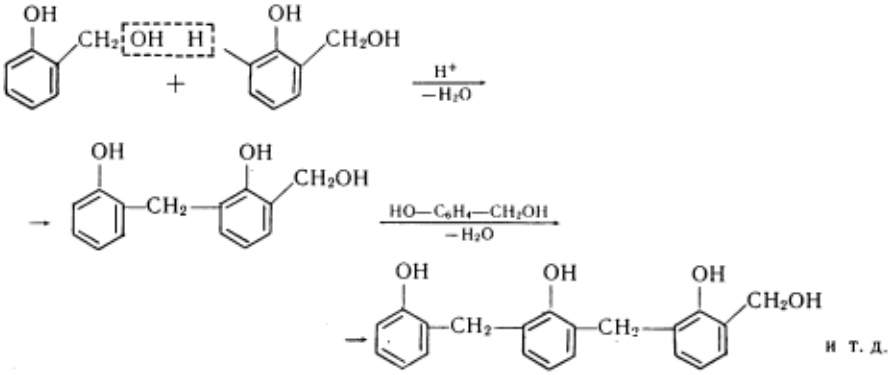
§ 11. Фенолоальдегидные полимеры (полиметиленоксифенилены)

Фенолоальдегидные полимеры синтезируются при поликонденсации фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол и др.). Наибольшее практическое значение имеют фенолоформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом.

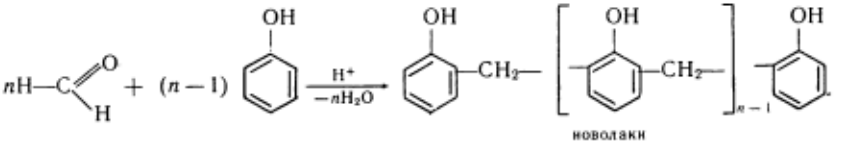
Формальдегиды и фенол в щелочной среде образуют *метилолпроизводные,* которые затем вступают в реакцию поликонденсации с реакционноспособными атомами водорода молекулы фенола

или с другой молекулой фенолоспирта с образованием линейного полимера:



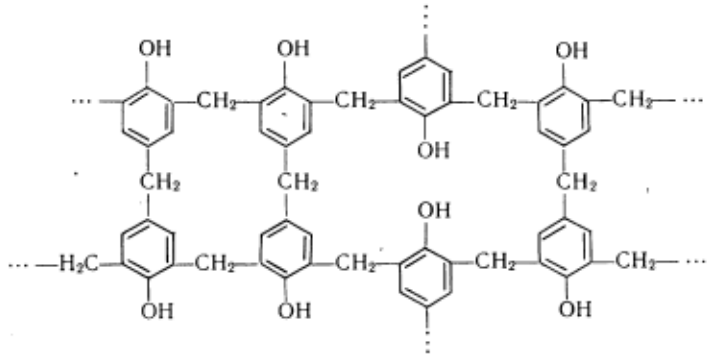


Эти термопластичные полимеры (плавкие и растворимые), образующиеся в кислой среде при соотношении фенола и формальдегида 7 : 6, называются *новолачными*. Их образование можно выразить следующей схемой:



Исследования продуктов разложения новолачных полимеров показали, что группы CH_2 в полимерной молекуле расположены в *о*- и *п*-положениях по отношению к гидроксильным группам.

Термореактивные полимеры, образующиеся в щелочной среде при поликонденсации фенола с избытком формальдегида, имеют разветвленный характер и называются *резолами*. Резолы — нестабильные продукты, переходящие при нагревании через промежуточную стадию — *резитол* — эластичное, резинообразное соединение, способное набухать в органических растворителях или размягчаться при нагревании — в конечное неплавкое и нерастворимое состояние — *резит*, имеющий пространственное строение:



При хранении или при нагревании возможен переход резолов в резиты с соответствующим изменением свойств полимера. Резольное и новолачное состояния взаимообратимы. Так, при обработке резолов избытком фенола они переходят в новолачное состояние, т. е. становятся термопластичными. Если же новолачный полимер обработать избытком формальдегида и заменить кислый катализатор на щелочной, то из новолака можно получить резол или даже резит. Однако этот переход возможен только в том случае, если для образования новолака были использованы трифункциональные фенолы. Обычно новолачные полимеры отверждают нагреванием с уротропином.

Фенолоформальдегидные полимеры широко применяются в строительстве. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политур, твердых древесноволокнистых и древесностружечных плит, для изготовления сотопластов и стеклотекстолита, а также крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций складов, гаражей и т. д.

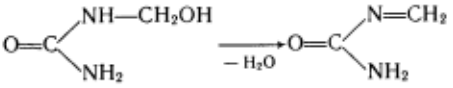
В зависимости от типа наполнителя материалы, получаемые из фенолоформальдегидных полимеров, известны в технике под названием *фаолит* (на основе асбеста), *стекловолокнит* (на основе стеклянного волокна), *арзамит* (на основе графита), *гетинакс* (на основе бумаги), *текстолит* (на основе тканых и нетканых волокнистых полотен).

§ 12. Мочевиноформальдегидные (карбамидные) и меламиноформальдегидные полимеры

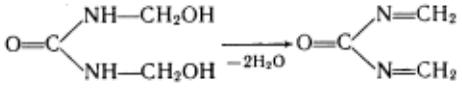
Реакция образования мочевиноформальдегидных полимеров протекает по схеме, аналогичной образованию фенолоформальдегидных полимеров. При взаимодействии мочевины с формальдегидом вначале образуются ее моно- или диметилолпроизводные:

$$H_2N—CO—NH—CH_2OH \text{ или } HOCH_2—NH—CO—NH—CH_2OH$$

которые в кислой среде, отщепляя воду, образуют легко полимеризующиеся метиленмочевины, представляющие собой аморфные неплавкие и труднорастворимые порошки:

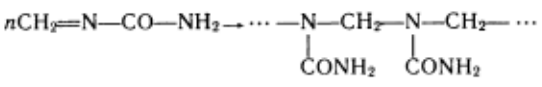


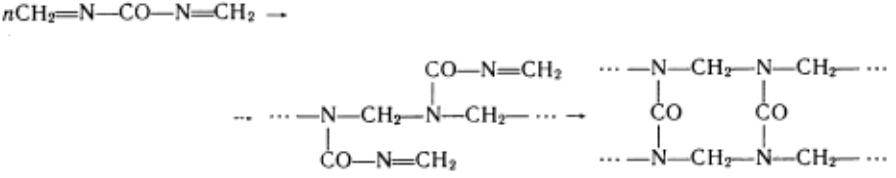
монометиленмочевина



диметиленмочевина

При полимеризации метиленмочевин могут образовываться как линейные, так и пространственные полимеры:

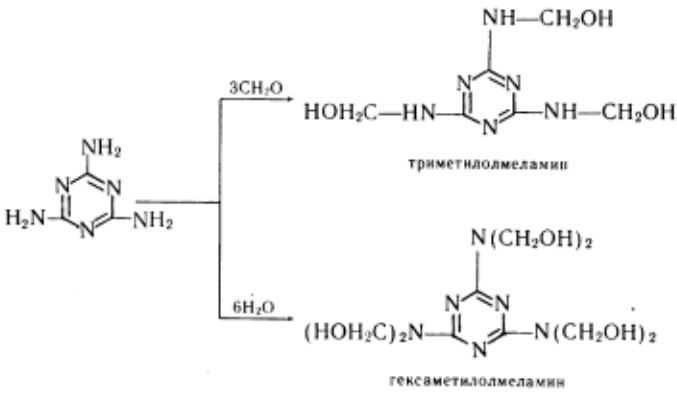




Изделия из мочевиноформальдегидных полимеров бесцветны или имеют светлую окраску, что немаловажно для изготовления отделочных стройматериалов. Карбамидные полимеры обладают высокой светостойкостью, твердостью и значительно дешевле фенолоформальдегидных.

Эти полимеры применяют для получения лаков, клеев, пористых материалов и слоистых пластиков с использованием ткани, бумаги и стеклоткани. Из них можно изготавливать облицовочные и древесностружечные плиты, искусственный мрамор (в качестве связующего для цемента и мраморной крошки), термостойкие пенопласты (*мипора*), применяющиеся в качестве термоизоляционных материалов. Из модифицированных карбамидных полимеров можно приготовить изоляционные лаки для покрытия металлов, стекол, паркетных полов и дешевые клеи, которые служат в основном для склеивания древесины (фанеры) и пористых материалов.

Наряду с мочевиноформальдегидными полимерами в промышленности стройматериалов широкое применение нашли меламиноформальдегидные полимеры, которые являются продуктом поликонденсации меламина и формальдегида, взятых в соотношении 1 : 3. Вначале образуются метилольные производные меламина:



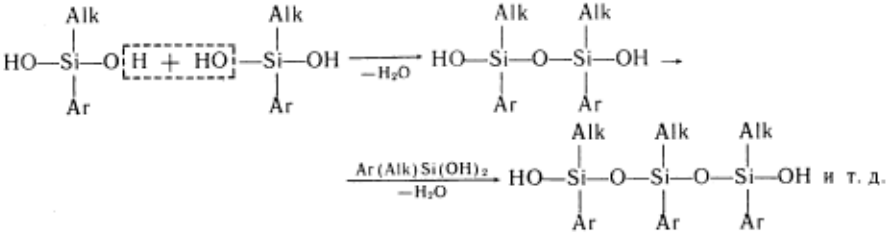
которые в результате последующей поликонденсации с избытком меламина в кислой среде образуют сначала растворимый, а затем нерастворимый пространственный полимер.

Для отверждения меламиноформальдегидных полимеров используют хлорид или сульфат аммония, щавелевую кислоту.

Смесь меламиноформальдегидных и фенолоформальдегидных полимеров в сочетании с древесным шпоном, целлюлозой, тканью или бумагой употребляют для производства пресс-материалов, декоративных бумажно-слоистых пластиков и облицовочных плит. Модифицированные меламиноформальдегидные полимеры используются в качестве лаков холодной и горячей сушки, обладающих высокой водо- и атмосферостойкостью. Эти же полимеры, модифицированные касторовым маслом, сохраняют хорошую механическую прочность даже при высокой температуре. Прекрасная совместимость меламиноформальдегидных полимеров с нитратами целлюлозы позволяет применять их для получения нитролаков, которые идут на покрытие мебели и различных изделий из древесины. Меламиноформальдегидные полимеры широко применяются для получения водостойкой бумаги.

§ 13. Кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны)

Полиорганосилоксаны $\left[-O-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}- \right]_n$ получают поликонденсацией органических производных ортокремниевой кислоты, у которой одна или две гидроксильные группы замещены на алкильные или арильные группы (см. гл. IV, § 7):



Так как основная цепь этих полимеров построена из атомов кремния и кислорода, они обладают удивительными свойствами, сочетая в себе эластичность органических полимеров с твердостью и теплостойкостью неорганических веществ.

Кремнийорганические полимеры применяются при создании лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, а также при изготовлении стеклотекстолита, пенопласта и других материалов, применяющихся в строительном деле. Однако в основном их используют как соединения, обладающие прекрасными гидрофобными свойствами, при добавлении которых в бетоны достигается полная водостойкость последних.

§ 14. Фурановые полимеры

Полимеры, содержащие в своей структуре фурановые циклы, называются *фурановыми*. Получаются они полимеризацией соответствующих фурановых соединений. Среди многочисленных фурановых полимеров особое значение имеют полимеры на основе фурфурола и различных фенолов, альдегидов и кетонов, а также фурилового спирта.

Наиболее важной группой фурановых полимеров, нашедших промышленное применение, являются фурфуролацетоновые полимеры. Для их получения используют мономер ФА — продукт конденсации эквимолярных качеств фурфурола и ацетона в щелочной среде (см. гл. XI, § 3). Мономер ФА имеет следующий состав (в %): монофурфурилиденацетон — 65—70, дифурфурилиденацетон — 20—25, олигомеры — 2—5, вода — 0,5—1,5, фурфурол — до 1,3, ацетон — до 1. Мономер ФА в присутствии кислых катализаторов (в основном бензолсульфокислоты) превращается в фурфуролацетоновые полимеры, имеющие сложное строение. При различных соотношениях фурфурола и ацетона были получены другие мономеры (ФАМ, 2ФА, 4ФА и др.).

Фурфуролацетоновые полимеры находят разнообразное применение в строительстве. Так, одним из наиболее распространенных материалов на основе ФА является бесцементный бетон — *полимербетон*. Разработаны пресс-материалы с наполнителями: со стекловолокном (ФАС), асбестом (ФАА), графитом (ФАГ). Из фурфуролацетонового полимера получены различные полимерные замазки (мастики), обладающие высокой механической прочностью

и коррозионной стойкостью. Например, замазки «фаизол» и «ферганит» используют для защиты бетонных строительных конструкций в химических цехах, футеровки химических аппаратов и т. п. Широкое применение в качестве связующего нашли продукты совмещения мономера ФА с эпоксидными полимерами — фуранозпоксидные полимеры (ФАЭД). Они используются в качестве антикоррозионных лаковых покрытий, а также для получения водо-, термо- и химически стойких клеев и композиций. В строительстве используются также мочевинофурфурольные и аминофурфурольные полимеры, а также полимеры на основе фурилового спирта — фуриловые полимеры.

Мочевиноформальдегидфурфурольные полимеры (МФФ), обладающие высокой водостойкостью, механической прочностью и эластичностью, используются для склеивания древесины и в качестве связующего при изготовлении древесностружечных плит.

§ 15. Полисульфидные каучуки (тиоколы)

Хлористый этилен и другие дихлорпроизводные алкенов вступают в реакцию поликонденсации с полисульфидами щелочных металлов, образуя полиалкилендисульфиды $[-CH_2-S-S-]_n$ или полиалкилентетрасульфиды $\left[-CH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\right]_n$ — гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие серу:

$$n ClCH_2-CH_2Cl + n Na_2S_4 \longrightarrow \left[-CH_2-CH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\right]_n + 2n NaCl$$

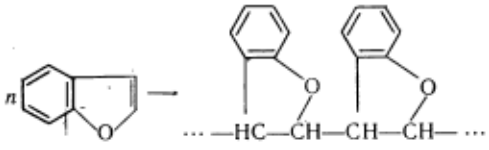
Такие соединения называются *полисульфидными каучуками* или *тиоколами*. После вулканизации тиоколы образуют эластичные резины, обладающие высокой влаго- и газонепроницаемостью, химической устойчивостью. Они характеризуются стойкостью к маслам, бензинам, окислителям и т. д.

Тиоколы применяются в качестве пластификаторов при производстве клеящих и кроющих строительных полимерных материалов — альтинов. Тиоколы используют в качестве покрытий при сооружении бетонных резервуаров для нефти, защитных покрытий при возведении подводных металлических сооружений, для изготовления масло- и бензостойких рукавов и т. д. На основе жидких тиоколов изготовляют пасты для герметизации различных емкостей, швов и стыков. Такие герметики противостоят тепловому старению (при 50—70°С). Применяются они для герметизации швов наружных стеновых панелей зданий и других крупносборных строительных сооружений, оконных проемов, трещин и неплотностей бетонных и железобетонных конструкций и сооружений.

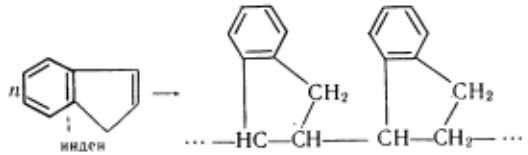
Тиоколы используются для получения клеев, покрытий, красок воздушной сушки, шпаклевки, для пропитки кожи и дерева.

§ 16. Кумароно-инденовые полимеры

Такие полимеры представляют собой смесь продуктов полимеризации кумарона и индена в присутствии катализаторов (H_2SO_4, $AlCl_3$ и др.):



кумарон



инден

Кумароно-инденовые полимеры применяют для производства асбестосмоляных плиток для настила полов, цветного асфальтобетона и латексов для водонепроницаемых покрытий. Эти полимеры могут быть использованы и в качестве связующего или клеящего вещества при изготовлении линолеума и масляных красок или лаков.

§ 17. Альтины

Под таким названием известны новые клеящие и кроющие строительные полимерные материалы на основе продуктов сланцехимии. Альтины — смесь олигомера и мономера. Они получаются из фурфурола, водорастворимых фенолов (75% двухатомных, 10% одноатомных и остальные — высшие), а также тиокола в качестве пластификатора, взятых в соотношении 1 : 1 : 1. При добавлении отвердителя (полиэтиленполиамина) происходит процесс поликонденсации с образованием трехмерной структуры (отверждение может происходить в широком температурном интервале — от —20 до +40°С).

Благодаря своим замечательным свойствам альтины применяются для покрытия и склеивания бетона, кирпича, керамики, искусственного и естественного мрамора, дерева, картона, металла и других материалов. Они широко распространены в гражданском, промышленном, транспортном, специальном и гидротехническом строительстве. Альтины незаменимы при ремонте кирпичных, бетонных и газобетонных изделий, приклеивания облицовочной керамической плитки, мрамора, металла к бетону, для антикор-

розионной защиты арматуры и покрытия фундаментов. Они используются в качестве строительных и ремонтных материалов при создании дорожных и аэродромных покрытий, для закрепления грунтов и в качестве связующих для строительных растворов и полимербетонов.

Альтины могут применяться в жидком состоянии и в виде мастик с различными наполнителями. В зависимости от марки альтина и режима приготовления прочность на сжатие может достигать 65—78,5 МПа (650—785 кг/см^2).

Большой вклад в разработку методов получения и практического применения альтинов сделан учеными ЛТИ им. Ленсовета (В. А. Проскуряков, Д. А. Розенталь, Ю. В. Поконова).

СТРОИТЕЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

§ 18. Полимерцементы

Полимерцементы — искусственно приготовленные материалы, для которых в качестве вяжущего служит цемент или гипс с добавлением полимеров или водных суспензий натуральных или синтетических латексов. В качестве полимерного связующего чаще всего используются поливинилацетатная дисперсия, водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные, фурановые или карбамидные полимеры, эфиры целлюлозы и др. Добавление полимеров к минеральным вяжущим повышает их физические и физико-химические свойства. Так, вяжущие, затворенные суспензией латекса (латекс-цементы), обладают свойствами как цементов, так и полимеров. Эти свойства во многом зависят от выбора полимерных добавок и их количеств.

Полимерцементы применяют в основном для отделочных работ, приклеивания керамической плитки, выравнивания бетонных поверхностей, заделки различных стыков, для внутренней и внешней отделки зданий и других целей.

§ 19. Полимербетоны

Эти строительные материалы обычно готовят из минеральных заполнителей (песок, щебень и др.) и полимерных вяжущих.

Для получения полимербетонов используют главным образом термореактивные полимеры. Разработаны полимербетоны на основе эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных, фурановых, фенолоформальдегидных, карбамидных, поливинилацетатных и термопластичных кумароно-инденовых полимеров. Однако наиболее дешевыми и наименее дефицитными являются фурановые (фурфуролацетоновые) полимеры. Фурановый полимербетон на мономере ФА химически стоек и термостоек. Особенно он устойчив к истиранию — это качество характерно для бетонов на основе эпок-

сидных и фурановых полимеров. Эпоксидные полимербетоны обладают высокой адгезией к большинству сухих строительных материалов.

Полимербетоны выгодно отличаются по своим свойствам от обычных бетонов высокой химической стойкостью, повышенной прочностью, износо- и морозостойкостью. Это связано с тем, что полимербетон не содержит цемента, химическая природа его основы инертна, поэтому полимербетоны применяют для устройства монолитных бесшовных полов, отделочных и защитных покрытий, ремонта и омоноличивания бетонных элементов. Из полимербетонов изготавливают элементы наружной облицовки гидротехнических сооружений, рассчитанных на особо тяжелые эксплуатационные условия. Использование крупнопористого полимербетона на особо легких заполнителях для теплоизоляции позволяет уменьшить теплопроводность и объемную массу бетонов.

Новым направлением в создании высокопрочных и коррозионностойких материалов являются бетонополимеры. Их получают пропиткой капиллярно-пористых материалов мономерами (стирол, метилметакрилат), содержащими инициатор полимеризации, с последующей термокаталитической полимеризацией. Это повышает прочность, морозостойкость, коррозионную стойкость тяжелого цементного бетона.

§ 20. Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные (вспененные) пластмассы можно получать практически из всех известных полимеров. Особенно распространены газонаполненные материалы на основе полистирола, поливинилхлорида, феноло- и мочевиноформальдегидных и эпоксидных полимеров.

От монолитных пластмасс газонаполненные пластмассы отличаются легкостью и высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Газонаполненные пластмассы делятся на *пенопласты* (материалы с закрытыми, не сообщающимися друг с другом ячейками) и *поропласты* (материалы с сообщающимися между собой ячейками). Ячеистая или пористая структура создается при помощи газо- или пенообразующих веществ (порофоров, ПАВ, фреонов, CCl_4). Вспененные пластмассы получают в виде блоков или формованных деталей.

Строительство — одно из наиболее емких областей применения газонаполненных пластмасс. Это связано с тем, что эти материалы наиболее полно отвечают современным запросам строительной индустрии, связанным с уменьшением веса зданий и сооружений, изготовлением строительных конструкций с заданными техническими характеристиками. Для теплоизоляции стен, кровли и чердаков чаще всего применяют мочевиноформальдегидные пены. Мипора — вспененная мочевиноформальдегидная пластмасса — самый распространенный и дешевый пеноматериал. Вспененный поливинилхлорид, получаемый в виде блоков и тонких слоев на различных

подложках (линолеум, ткань и др.), используется для тепло- и звукоизоляции и в качестве легкого заполнителя армированных конструкций. Широкое распространение нашел пенополистирол.

Полимерная пена идет на предохранение грунта от промерзания при строительстве в зимний период.

§ 21. Стеклопластики

Эти конструкционные материалы состоят из связующего (полиэфирные, эпоксидные, фенолоформальдегидные и другие полимеры) и заполнителя (стеклянные волокна, стеклоткани или стеклонити). Прочность стеклопластика зависит от характера применяемого полимера и от массового соотношения взятых компонентов. Наиболее высокой прочностью обладает стеклопластик с содержанием 65—70% кварцевого или бесщелочного стекловолокна.

Широкое распространение в строительстве получил стеклопластик типа СВАМ (стекловолокнистый анизотропный материал), при изготовлении которого используют стеклошпон с параллельно расположенными стеклянными волокнами. В результате такой ориентации волокон стеклопластик имеет очень высокую механическую прочность.

Стеклопластики — удивительные материалы, которых не знает природа. Они позволяют создавать сооружения самой неожиданной и причудливой формы. Стеклопластики часто применяют как декоративные материалы и в производстве крупногабаритных панелей, плит для стен, перекрытий, зонтичных конструкций и объемных санитарно-технических блоков. Из него могут быть изготовлены легкие сборные конструкции для гаражей, мастерских и складких помещений. Волнистые или плоские полупрозрачные листы из стеклопластика (они пропускают до 80% светового излучения) применяют для кровли и перегородок. Из стеклопластика формуют балки и уголки различного профиля, арматуру для напряженного бетона и плоские листы с декоративной отделкой для перегородок. Этот материал идет на изготовление различных строительных предметов, гидроизоляционных материалов и санитарно-технического оборудования. Таким образом, стеклопластики претендуют на видную роль в строительстве и обещают серьезно потеснить традиционные строительные материалы — дерево, камень, сталь и бетон.

§ 22. Полимерные пленочные материалы

Полимерные пленочные материалы заняли прочное место в строительстве. Они изготовляются из полимеров с добавлением пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и красителей. Выполняют роль гидроизоляционных, кровельных и антикоррозионных материалов.

Наибольшее распространение в строительстве получила поли-

этиленовая пленка, изготовленная из полиэтилена низкого давления. Такая пленка применяется при производстве гидро- и пароизоляционных работ, например при изоляции фундаментов от грунтовых вод. Полиэтиленовая пленка к тому же обладает высокой гнилостойкостью и не разрушается бактериями, поэтому идет на остекление теплиц и временное остекление строящихся зданий, для покрытия строительных лесов и сооружающихся небольших объектов в непогоду. Недостаток этой пленки — быстрое старение, особенно под действием света.

С теми же целями в строительстве применяется и полипропиленовая пленка. Особенно часто ее используют для гидроизоляции фундаментов, подземных объектов, земляных плотин и туннелей. Иногда этой пленкой покрывают всю строительную площадку для защиты от атмосферных воздействий, а также от пыли при сносе старых построек. Роль этой пленки возросла особенно в последнее время, когда в строительстве открылась новая эра — эра воздушной архитектуры, в которой главенствующую роль начинают играть безопорные сооружения. В таких сооружениях несущим элементом конструкции является воздух.

§ 23. Клеи, мастики и герметики

На основе полимеров готовят различные клеи и мастики, применяемые в строительстве для склеивания литых, слоистых и волокнистых материалов, элементов различных изделий и конструкций из древесины, металла и бетона. Широко применяются перхлорвиниловые клеи и поливинилацетатная дисперсия (для приклеивания декоративно-обшивочных материалов), фенолоальдегидные клеи (для производства древесностружечных плит), фенолокаучуковые клеи (для соединения стекловолокнистых материалов с металлом), полиуретановые и эпоксидные клеи (для склеивания различных неорганических материалов друг с другом и металлами), мочевино- и фенолоформальдегидные клеи (для склеивания фанерных плит и строительных конструкций из древесины, металлов, пластмасс, стекла, керамики и т. д.). Из клеящих мастик следует отметить битумные, битумно-резиновые, кумароно-каучуковые, коллоксилиновые, казеино-цементные и др.

Для герметизации стыков крупнопанельных зданий и других целей в качестве герметиков используют специальные пленки и прокладки, изготовленные из полиизобутилена, полиэтилена в смеси с парафином и наполнителями, битумно-резиновые и бутилкаучуковые композиции. Применяют также тиоколовые пленки и мастики для герметизации различного рода строительных конструкций, а также стыков между стеклом и металлом. Иногда для этих целей используют *этиноль* (дивинилацетиленовый лак) — самополимеризующийся продукт, получаемый в качестве побочного продукта при синтезе каучука.

Герметиками могут служить различные мастики на основе битума, дегтя, асфальта, казеина, канифоли, резины, полиэтилена, латексов, эпоксидных, кремнийорганических, кумароновых, фенолоформальдегидных и фурановых полимеров. В качестве трещиностойких эластичных покрытий по бетону применяются покрытия на основе сульфохлорированного полиэтилена, тиокола и сульфированного каучука.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная строительная индустрия переживает сейчас второе рождение. Строить современные сооружения можно только из материалов, отвечающих требованиям сегодняшнего дня. На инженера-химика-технолога по производству строительных материалов возложены большие задачи — дать современной промышленности строительных материалов не только качественные цемент, керамику, стекло, но и принципиально новые материалы. В этом огромную роль может сыграть органическая химия. Естественно, что описать все возможности использования органического сырья для производства и модификации строительных материалов в общем курсе органической химии невозможно. К этому и не стремился автор. Но главную задачу учебника он видел в том, чтобы студент, изучая творчески курс органической химии, умело пользовался этим материалом при изучении специальных дисциплин, а также при проведении учебно-исследовательской и научно-исследовательской работы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азины 348
Азобензол 292
Азогруппа 289
Азолы 344
Азометины (см. Шиффовы основания) 303
Азокрасители 291, 292
Азоксибензол 285
Азулен 322
Акрилонитрил 197, 237
Акролеин 130, 131
Аланин 210
Ализарин 319
Алкалоиды 350
Алканы (см. Парафины) 38
Алкены (см. Олефины) 59
Алкиларисульфонаты 324
Алкилсиланы 178
Алкилсульфаты 52, 108, 159, 324
Алкилсульфонаты 323
Алкилсульфохлориды 51
Алкилфосфины 168
Алкоголяты 102
Альдегидаммиак 123
Альдегид
— бензойный 301, 304
— гликолевый 112
— глицериновый 114
— коричный 304
— кротоновый 128, 130, 131
— малоновый 132
— масляный 119
— метальдегид 127
— муравьиный 119, 129
— пропионовый 119
— салициловый 305
— уксусный 119, 129
— фенилуксусный 302
— фурановый 336
Альдимин 123
Альдоль 128
Альтины 407
Амиды кислот 159
Амилоза 234
Амилопектин 234
Амины 191
Ангидриды кислот
— малеиновой 154
— уксусной 131, 140
— фталевой 309, 316
— янтарной 153
Анид 154, 193, 297
Анилин 288
Аномеры 225
Антиподы 203
Антрахион 319
Антрацен 318
Анилиды 287
Антиоксиданты 389
Аннулен 322
Антифризы 115
Ароматичность 265
Асимметрический атом углерода 204
Ауксохромы 293
Ацетали 124, 395
Ацетанилид 287
Ацетат целлюлозы 239
Ацетилацетон 132
Ацетилен 79
Ацетилениды 84
Ацетон 129
Ацетонитрил 197
Ацетофенон 305
Ацинитроформа 190, 250

Белки 213
Бензидин 310
Бензин 54
Бензоила пероксид 309
Бензол 271
Бензолсульфохлорид 282
Бензофенон 302, 311
Бензохинон 299
Битум 54, 57
Биурет 246
Блоксополиконденсация 382
Блоксополимеры 356
Брожение спиртовое 230
Бумага 240
Бутадиен-1,3 (см. Дивинил) 76

Винилацетат 83
N-Винилпирролидон 341
Вискоза 237
Витамин С (см. Кислота аскорбиновая) 230
Воски 162
Вулканизация 79, 385

Газы природные 28
Галогенангидриды 139
Галактоза 230
Гексаметилендиамин 154, 193, 382
Гексахлоран 271
Гекситы 228
Герметики 411
Гибкость макромолекул 360
Гибридизация 15
Гидразин 125
Гидразобензол 285
Гидразоны 125
Гидрогенизация жиров 162
Гидроксиламин 125
Гидроксинитрилы (см. Цианогидрины) 122
Гидропероксид 27, 52, 141, 161
Гидросульфитное производное 122
Гидрофобизация 149, 180, 181, 330
Гидрохинон 294
Гликозиды 229
Гликоляты 111
Глиоксаль 112, 132
Глицераты 113
Глицериды 160
Глицерин 112, 115
Глюкоза 230
Гомологический ряд 40
Гуанидин 247
Гудрон 54
Гуттаперча 77

Дегидробензол 277
Дегти 57
Декалин 316
Декстрины 235
Деструкция полимеров 386
Детергенты 328
Диазины 348
Диазогидрат 290
Диазокатион 289
Диазометан 198
Диазония соли 289
Диазосоединения
— алифатические 197
— ароматические 276, 289
Диамины 19, 284
Диан 298, 397
Диацетил 132
Дивинил (см. Бутадиен-1,3) 76
Диеновый синтез 75, 256
Диенофилы 76
Диметиланилин 291
Диметилглиоксим 132
Диоксан 111
Дисахариды 231
Диссоциация кислот 137
Диуреиды 349
Дифенил 310
Дифенилметан 311
Дифосген 242
Дифурфурилиденацетон 338
Древесина 29

Жидкости кремнийорганические 179
Жиры (см. Триглицериды) 113

Заместители
— первого рода 272
— второго рода 272
Замещение
— нуклеофильное 23
— электрофильное 23

Изобутилен 69
Изомерия
— конформационная (поворотная) 261, 360
— оптическая (зеркальная) 203, 223
— пространственная 61, 203
— структурная 44
— *цис-транс-* 61, 146, 252, 308
Изооктан 56
Изопрен 76
Изопропилбензол (см. Кумол) 266, 271, 295

Изохинолин 347
Изоцианиды 195
Имидазол 344
Инверсия сахаров 232
Инвертный сахар 232
Ингибиторы 304, 371
Инден 257
Индиго 343
Индикатор
— конго красный 318
— метиловый оранжевый 293
— фенолфталеин 313
Индоксил 343
Индол 342
Инициаторы полимеризации 309, 369

Камфора 258
Канифоль 257
Капролактам 213
Капрон 213, 255, 297
Карбамид 243, 245
Карбен 28, 198
Карбид кальция 81
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) 239, 328
Катализаторы Циглера — Натта 167, 375
Каучуки
— кремнийорганические 179
— натуральные 77
— синтетические 77
Керосин 54
Кетен 131
Клеи 411
Кислоты
— абиетиновая 258
— адипиновая 154, 254
— акриловая 145, 291
— аминоуксусная (глицин) 209
— антраниловая 308
— арахидоновая 146
— аскорбиновая 230
— ацетилсалициловая 308
— ацетоуксусная 216
— барбитуровая 246, 247
— бензойная 308
— винная 208
— виннокаменная 208
— виноградная 208
Кислоты
— высшие жирные (ВЖК) 146
— гликолевая 199
— глиоксалевая 215
— глутаровая 151
— дитиоугольная 244
— изоникотиновая 347
— изофталевая 305
— изоциановая 197
— карбаминовая 245
— коричная 308
— кротоновая 146
— лауриновая 146
— лимонная 209
— линолевая 146
— линоленовая 147
— малеиновая 151
— малоновая 151
— мезовинная 207
— метакриловая 145
— молочная 208
— мочевая 348
— муравьиная 136, 141
— нафтионовая 318
— никотиновая 347
— олеиновая 146
— пальмитиновая 146
— пиколиновая 347
— пикриновая 300
— пировиноградная 216
— пирослизевая 336
— рицинолевая 147, 162
— салициловая 308
— стеариновая 146
— сульфаниловая 289
— сульфобензойная 282
— терефталевая 309
— тритиоугольная 244
— трифторуксусная 143
— угольная 241
— уксусная 136, 142
— фенилуксусная 308
— фосфоновая 168
— фталевая 309
— фумаровая 151
— хлорсульфоновая 282
— хлоругольная 422
— хлоруксусная 143
— циановая 197

Кислота
— щавелевая 114
— этилсерная 62
— яблочная 208
— янтарная 150
Кокс 55, 266
Коксовый газ 267
Коллоксилин 238
π-Комплекс 65, 74, 256, 269, 276, 278
σ-Комплекс 269, 276, 278
Конденсация
— альдольная 128, 227
— кротоновая 128
Красители
— азокрасители 292
— антрахиноновые 319
— индигоидные 343
— трифенилметановые 312
Крахмал 234
Крезолы 294
Крекинг
— термический 54
— каталитический 55
Ксантогенаты 237, 244
Ксилолы 266, 271
Кумарон 242
Кумол (см. Изопропилбензол) 266, 271, 295

Лавсан 112, 271, 309
Лактиды 202
Лактоза 233
Лактоны 203
Лигнин 236
Линоксин 161
Литийалюминийгидрид 122

Мазут 54
Макромолекулы 353
Малахитовый зеленый 312
Мальтоза 233
Маргарин 162
Маниоза 230
Масла
— антраценовые 267
— касторовое 162
— высыхающие 161
— невысыхающие 161
Масла
— полувысыхающие 161
— смазочные 54
Мастики 411
Меламин 247
Метан 56
Метилметакрилат 146
Метилен (см. Карбен) 28, 198
N-Метилпирролидин 342
Михлера кетон 311
Молекулярные спектры 32
Мономер ФА 338, 405, 408
Моющее действие 148
Мутаротация 226
Мыла 148, 323

Найлон (см. Анид) 154, 193, 297
Напряжение циклов 258
Натронная известь 56
Нафталин 309, 315
Нафтены 251
Нафтиламины 317
Нафтолы 317
Нафтохиноны 317
Нефть 28, 53
Никотин 349
Нитраты целлюлозы 238
Нитробензол 280
Нитроглицерин 114, 160
Нитрозобензол 285
Нитрон 83, 197
Нитронафталин 316
Нитрующая смесь 278

Озазон 229
Озокерит 46
Озониды 69, 271
Оксазол 344
Оксид этилена 68, 110, 157, 326
Оксимы 125, 304
Оксиндол 343
Оксо-синтез 106, 118, 135, 145
Олефины (см. Алкены) 59
Олифы 161
Орбиталь 11
Основания
— пиридиновые 345

Основания
— пиримидиновые 348
— пуриновые 348
Отбеливатели 328

Парафины (см. Алканы) 38, 54
Параформ 127
Пек 267
Пентозаны 231
Пентозы 231
Перегруппировка
— бензидиновая 310
— пинаколиновая 112
Период идентичности 354
Пероксиды 27, 51, 65, 78, 141, 166, 309
Пинен 257
Пиперидин 346
Пиразол 344
Пиразолон-5 344
Пиридин 326, 345
Пиридинсульфотриоксид 337, 345
Пиримидин 348
Пирогаллол 300
Пирокатехин 300
Пироксилин 238
Пиролиз 55
Пиррол 340
Пирролидон 341
Пирролин 341
Пирролкалий 340
Пластмассы 357
Поверхностно-активные вещества
— амфолитные 326
— анионоактивные 148, 323
— катионоактивные 325
— неионогенные 298, 326
Полиакрилаты 396
Поливинилацетат 394
Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) 395
Поливинилпирролидон 328, 341
Поливинилхлорид 97, 394
Полиизобутилен 393
Полиизоцианаты 197
Полимераналоги 383
Полимербетоны 338, 402
Полимергомологи 361
Полиметилметакрилат 146, 396

Полимеризация
— анионная 373
— анионно-координационная 375
— инициированная 369
— ионная 371
— радикальная 368
— ступенчатая 377
Полимеры атактические 355
— высокоэластичные 362
— глифталевые (алкидные) 399
— гомоцепные 358
— изотактические 355
— искусственные 358
— карбоцепные 358
— кремнийорганические 178, 404
— кумароно-инденовые 342, 407
— линейные 356
— меламиноформальдегидные 402
— мочевиноформальдегидные 402
— нерегулярные 354
— полиэфирные 398
— природные 357
— пространственные 356
— разветвленные 356
— регулярные 354
— синдиотактические 355
— синтетические 358
— стереорегулярные 355, 376
— твердые 362
— текучие 362
— термопластичные 362
— термореактивные 362
— фенолоальдегидные 400
— фурановые 339, 405
— эпоксидные 114, 397
— эфиракрилатные 399
Полимерцементы 408
Полиорганосилоксаны 178
Полипептиды 213
Полипропилен 393
Полисахариды 234
Полистирол 393
Полиуретаны 377, 400
Полиформальдегид 127
Полиэтилен 68, 375, 392
Полиэтиленоксид 111
Полиэтилентерефталат 309
Полуацетали 124
Порофоры 198

Правило
— А. М. Зайцева 63
— В. В. Марковникова 66
— Хюккеля 265, 334
— А. П. Эльтекова 108
Правило ориентации 272
Принцип Паули 13
Пропилен 69
Псевдокислоты 190
Пурина ядро 349

Радикалы 26, 368
Рацемат 203
Реагенты
— нуклеофильные 23, 89
— электрофильные 23, 269
Реактив
— Гриньяра 123
— Фелинга 208
— Чугаева 132
— Швейцера 236
Реакция
— А. Е. Арбузова 169
— А. П. Бородина 246
— Е. Е. Вагнера 68
— Вюрца 47
— Вюрца — Фиттига 267
— Гаттермана — Зандмейера 291
— Гарриеса 69
— Гелля — Фольгарда — Зелинского 143
— А. Гофмана 191
— В. Гриньяра 165
— П. Грисса 289
— Н. Д. Зелинского 257
— Н. Н. Зинина 279, 284
— Канниццаро 129, 216, 303, 338
— Кневенагеля 154
— М. И. Коновалова 50, 279
— М. Г. Кучерова 83, 118
— С. В. Лебедева 71
— Меервейна 291
— А. Н. Несмеянова 291
— Перкина 303
— Принса 71
— В. Реппе 83
— А. Е. Фаворского 84
— Фриделя — Крафтса 268, 282, 303, 311
Реакция
— Л. А. Чугаева — Ф. В. Церевитинова 166
— Ю. К. Юрьева 335
— азосочетания 291
— алкилирования 67, 229, 282, 287
— ацилирования 140, 230, 282, 287
— галогенирования 49, 65
— гидрирования 64, 82, 121, 159, 162, 228
— диазотирования 289
— замещения 21, 84, 124, 269
— звеньев полимерной цепи 383
— конденсации 127
— макромолекулярные 385
— металепсии 49, 86
— нитрования 50, 278
— отщепления (элиминирования) 21, 63, 91
— окисления 21, 68, 85, 104, 228, 316
— омыления 159, 162
— присоединения 21, 72, 82, 120, 271
— полимеризации 21, 68, 76, 83, 126, 368
— поликонденсации 21, 378
— «серебряного зеркала» 126, 228
— сульфирования 51, 281
— сульфоокисления 51
— сульфохлорирования 51
— этерификации 103, 158
Резина 79
Резит 401
Резолы 401
Резонанс протонный магнитный (ПМР) 32
Резорцин 300
Ректификат 105
Релин 79
Рубероид 58, 240

Сахара
— восстанавливающие 228, 232
— невосстанавливающие 232, 236
Сахароза 232
Связь
— ароматическая 265
— водородная 21, 101
— двойная 19

Связь
— донорно-акцепторная 20
— ионная 17
— ковалентная 18
— координационная 20
— неполярная 18
— одинарная 19
— пептидная 213
— полярная 18
— тройная 19
— σ 19
— π 19
Сегнетова соль 208
Сероуглерод 243
Сиккативы 161
Силазаны 172
Силанолы 178
Силаны 172
Силициды 170
Синтез-газ 56, 106
Синтетические моющие средства 323
Скипидар 257
Сланцы 28
Смола каменноугольная 267
Сополиконденсация 382
Сополимеризация 377
Сополимеры 356
D-Сорбит 228
Спермацет 107
Спирт гидролизный 106
Спирты
— аллиловый 109
— бензиловый 301
— виниловый 108
— изопропиловый 106
— лауриловый 107
— метиловый 103, 105
— мирициловый 107
— олеиловый 107
— поливиниловый 109, 395
— пропаргиловый 109
— фенилэтиловый 301
— фуриловый 338
— цериловый 107
— цетиловый 107
— этиловый 105
Спирты
— высшие жирные (ВЖС) 106
— двухатомные 110
Спирты
— одноатомные 99
— трехатомные 112
Стабилизация полимеров 389
Стеклопласт 410
Степень полидисперсности 361
Степень полимеризации 353
Стирол 266, 268, 272, 283
Сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) 240
Сульфокислоты 51, 187, 280
Сульфоксиды 186
Сульфоны 186
Сульфохлориды 51, 187, 188, 282

Таутомерия
— амидо-имидная 194
— кето-енольная 132, 216
Теобромин 349
Теория
— напряжения А. Байера 258
— строения А. М. Бутлерова 9
— тетраэдрическая Я. Вант-Гоффа 204
Терпены 257
Тетрагидротиофен 340
Тетрагидрофуран 337
Тетралин 316
Тетрафторэтилен 97
Тетраэтилсвинец 57, 168
Тефлон (см. Фторопласт) 97
Тиазол 344
Тиаколы 406
Тиолы 184
Тионафтен 342
Тиофен 339
Тиоэфиры 184
Толуидины 284, 289
Толуол 265, 271
Толь 58, 240
Торф 28
Триацетат целлюлозы 239
Трибромanилин 288
Триглицериды (см. Жиры) 113
1,3,5-Тринитробензол 278
Тринитрат целлюлозы 238
2,4,6-Тринитротолуол (тротил) 280

Трифенилметан 311
Трифенилхлорметан 311, 312
Трифторхлорэтилен 98
Триэтилалюминий 167
Трополон 321

Уайт-спирит 54
Угли 28, 266
Упругое последствие 359
Уреиды 246
Уретаны 242
Уротропин 123

Фенантрен 319
Фенилгидразин 125, 291
Фенилгидразоны 125
Фенилендиамины 284
Фенол 293, 299
Ферроцен 321
Флороглюцин 300
Флуоресцеин 314
Формалин 129
Формальдегид 119
Фосген 242
Фруктоза 230
Фталеины 313
Фталимид 309
Фтористый винил 98
Фторопласт (см. Тефлон) 97
Фуран 336
Функциональность мономера 364
Фурфурилиденацетон 338

Хелаты 133
Хингидрон 298
Хинолин 347
Хиноны 299
Хиральность 205
Хлораль 121
Хлорбензол 277
Хлористый
— аллил 97
— бензил 278, 301
— бензилиден 276
— бензоил 308
— винил 96, 277
— метил 92
— метилен 93
Хлористый
— фенилдиазоний 289
— этил 92
— этилен 94
— этилиден 93
Хлоропрен 78, 98
Хлороформ 94
Хромофоры 293

Целлобиоза 233
Целлофан 237
Целлулоид 239
Целлюлоза 235
Цианги дриды (см. Гидроксинитрилы) 122
Циклоалканы 252
Циклоалкены 255
Циклогексан 254, 260, 261, 271
Циклогексанол 254, 297
Циклогептатриен 320
Циклогексанон 255
Циклогексен 256
Циклооктатетраен 265, 320
Циклопентен 257
Циклопентадиен 257, 320
Циклопропен 255

Четыреххлористый углерод 86

Шиффовы основания (см. Азометины) 303

Щелочной плав 295

Электрический момент диполя 18
Электронные спектры 31
Элементарные звенья 353
Энант 213
Эозин 314
Эпихлоргидрин 114
Этан 56
Этилбензол 271, 283
Этилен 59, 69
Этиленгликоль 68, 110, 115
Этиленхлоргидрин 112
Этилцеллозольв 111, 157

Эффект
— индуктивный 24
— «пероксидный» 67
— сопряжения (мезомерный) 25, 74
Эфиры
— ацетоуксусный 216
— винилэтиловый 109
— диэтиловый 157
— изоциановой кислоты 197
Эфиры
— малоновый 153
— натрийацетоуксусный 218
— натриймалоновый 153
— простые 103, 111, 229, 297
— сложные 103, 111, 114, 141, 212, 230, 297, 307
— целлюлозы 237, 383
— циановой кислоты 197

ЛИТЕРАТУРА

Петров А. А. Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. 4-е изд. — М.: Высшая школа, 1981.

Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. — М.: Мир, 1981.

Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд. — М.: Химия, 1976.

Воробьев В. А. Основы технологии строительных материалов из пластических масс. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1975.

Бондарь К. Я., Ершов Б. А., Соломенко Н. Г. Полимерные строительные материалы: Справ. пособие/Под ред. Зайцева А. Г. — М.: Стройиздат, 1974.

Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. — М.: Химия, 1975.

Ратинов З. Б., Иванов Ф. М. Химия в строительстве. — М.: Стройиздат, 1977.

Беженуца Л. П., Пахаренко В. А. Пластмассы в строительстве (изготовление и применение). Киев: Будивельник, 1976.

Артеменко А. И., Тикунова И. В., Ануфриев Е. К. Практикум по органической химии. — М.: Высшая школа, 1983.

Учебное издание

Александр
Иванович
Артеменко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор А. В. Бородина
Мл. редакторы С. М. Ерохина,
Л. С. Макаркина
Художник Ю. Д. Федичкин
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Технический редактор Л. А. Муравьева
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 5512

Изд. № Хим-737. Сдано в набор 11.05.86. Подп. в печать 14.01.87. Формат 60×90$^1/_{16}$. Бум. офс. кн-журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 27 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форзац. 27,5 усл. кр.-отт. 28,4 уч.-изд. л. + 0,43 уч.-изд. л. форзац. Тираж 29 000 экз. Зак. № 1307. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Артеменко А. И.

А 86 Органическая химия: Учеб. для студентов строит. спец. вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1987. — 430 с., ил.

В учебнике на современном уровне изложены основные теоретические положения и фактический материал курса органической химии. В книге отражена специфика курса, предназначенного для специальностей, связанных с химической технологией строительных материалов: включены главы о высокомолекулярных, поверхностно-активных и кремнийорганических соединениях.

Во второе издание (1-е вышло в 1980 г.) внесены некоторые исправления с учетом последних достижений органической химии.

$\text{А}\,\frac{1803000000-112}{001(01)-87}\,141-87$

ББК 24.2
547

ББК 24.2
А86
УДК 547

Рецензент: проф. Х. В. Бальян
(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

А $\frac{1803000000-112}{001(01)-87}$ 141—87

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1980
© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1987, С ИЗМЕНЕНИЯМИ