

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2
Углеводороды

Школа имени А.Н.Колмогорова
Издательство Московского университета

1999

УДК 547
ББК 24.2
М 50

Рецензент
канд. хим. наук *Вацадзе С.З.*

Корректор-редактор
Кожевникова А.В.

Художественный и технический редактор
Коровин И.Н.

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

М 50 Органическая химия. Часть 2. Углеводороды. – М.: Школа имени А. Н. Колмогорова, Издательство Московского университета, 1999. – 64 с.

ISBN 5–211–02588–1

Данное пособие – вторая книга из серии методических разработок по химии для 10 классов физико-математического профиля Школы имени А. Н. Колмогорова. Содержит учебный материал, предназначенный для изучения во 2 четверти 10 класса. Чтобы облегчить учащимся переход от традиционной в школе поурочной системы обучения к лекционно-семинарской, принятой в нашей школе, материал разбит на главы, соответствующие темам лекций. В конце каждой лекции даны вопросы и задания к семинарам.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

ISBN 5–211–02588–1

© Е.А.Менделеева, Н.И. Морозова, 1999г.

© И.Н.Коровин – оформление, 1999г.

Природные источники и физические свойства углеводородов

Начнем наше путешествие в мир органических веществ со знакомства с поистине удивительной жидкостью. Хотя, на первый взгляд, черная густая, да к тому же неприятно пахнущая маслянистая жидкость вряд ли может показаться вам достойной внимания. Кстати, по-английски она так и называется *oil*, то есть масло. Но эта неприглядная с виду *oil* определяет политику целых государств, за обладание ею ведутся войны, благодаря ей вырастают сказочные состояния. Джордж Рокфеллер в 1865 году был владельцем маленького заводика по ее переработке. Через пять лет он стал миллионером, через десять его состояние составило 100 миллионов долларов, а к началу двадцатого века он уже был миллиардером. Да что там люди! Целые страны, например, Объединенные Арабские Эмираты, обладающие большими запасами этого жидкого ископаемого, разбогатели за счет его продажи.

Видимо, вы уже догадались, что эта жидкость – *нефть*, которую по праву называют “черным золотом”. Изучив тему “Углеводороды”, вы узнаете, что такое нефть, получите представление о свойствах веществ, ее составляющих и, надеюсь, поймете, почему нефть так важна. Кроме того, значительное внимание мы будем уделять еще одному важному ископаемому: спутнику и родственнику нефти. Это – природный газ, который используется, например, на кухнях жилых домов в газовых плитах.

Нефть по своему составу – жидкость очень сложная. Это смесь, в которую входит около 1000 различных веществ! Нефти из различных месторождений сильно различаются по своему составу. Однако основную часть всех нефтей составляют 3 группы углеводородов – *алканы*, *циклоалканы* и *арены*. Помимо углеводородов в состав нефти входят гетероциклические органические соединения, содержащие серу, кислород, азот, а также вода и неорганические примеси (растворенные соли и частицы глины, песка, известняка). В нефти, кроме того, растворены газы, которые выделяются при ее добыче на нефтяных месторождениях – нефтяные попутные газы. Они, как и природный газ, содержат углеводороды, а также примеси неорганических веществ (азот, углекислый газ, сероводород, немного гелия и др.)

Алканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} . Вам, конечно, знакомо другое название этого класса соединений – *парафины*. Парафин, из которого делают свечи – это смесь алканов с достаточно длинным углеродным скелетом: от 18 до 35 атомов углерода в молекуле. Часто эти соединения называют предельными, или насыщенными углеводородами.

Химическая формула первого члена семейства алканов – *метана* – CH_4 . Метан – основной компонент природного газа (до 95 % по объему). Кроме

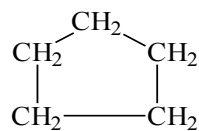
метана, в природном и нефтяных попутных газах содержатся другие алканы, являющиеся газами при нормальных условиях, – этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутаны C_4H_{10} . Предельные углеводороды-газы не имеют ни цвета, ни запаха. Если вы когда-нибудь пользовались газовой плитой, то последнее предложение вас наверняка смутило: ведь в случае утечки “пахнет газом”. Газ на кухне обладает характерным и неприятным запахом. Оказывается, в природный газ, который используют в быту, специально добавляют небольшие количества сильно пахнущего вещества – меркаптана CH_3SH . Смесь природного газа с воздухом взрывоопасна. Когда газ из трубопровода попадает в закрытое помещение (комнату или кухню), достаточно зажечь спичку, чтобы произошел сильный взрыв. Поэтому важно вовремя обнаружить присутствие газа в воздухе. А проще всего это можно сделать по запаху добавленного к природному газу меркаптана.

Метан и другие газы-алканы образуются при разложении остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Подходящие условия для этого создаются, например, на болотах. Пузыри болотного газа, который состоит в основном из метана, поднимаются на поверхность болота и шумно лопаются. Люди научились проводить процесс, который происходит на болотах, искусственно – в специальных баках. Образующийся газ, состоящий на 50 – 70% из метана, называют биогазом. Пока в России выгоднее добывать природный газ, однако, известно, что запасы его ограничены и, видимо, в недалеком будущем будет развиваться производство биогаза. Ведь этот метод позволяет получать ценное горючее из органических отходов, в большом количестве образующихся на фермах и птицефабриках.

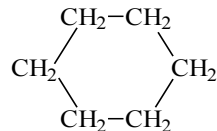
Метан распространен не только на Земле. Он обнаружен в атмосфере других планет Солнечной системы: Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна, а также в облаках космической пыли и газа.

Алканы, в состав молекул которых входит более четырех атомов углерода, слишком “тяжелы”, чтобы быть газами. Они содержатся в нефти. Обычно от 30 до 50% углеводородов нефти – это алканы.

Циклоалканы – класс циклических углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} , где $n = 3, 4, 5, \dots$. В состав нефти очень часто входят углеводороды, молекулы которых содержат циклы из пяти и шести атомов углерода:

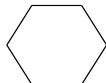


циклопентан



циклогексан

или, в другой записи:



У циклоалканов есть и другое название – нафтены, поскольку они впервые были получены из нефти.

Простейший представитель соединений класса **аренов** – бензол, углеводород состава C_6H_6 . Важным источником аренов, помимо нефти, является *каменноугольная смола* – смесь летучих органических соединений, которую выделяют из каменного угля, сильно нагревая его без доступа воздуха (этот процесс называется *коксованием*).

Физические свойства углеводородов. Температуры плавления и кипения углеводородов в целом увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

Углеводороды, содержащие от одного до четырех атомов углерода в молекуле – это газы при нормальных условиях, от 5 до 15 – обычно жидкости и свыше 15 атомов углерода – твердые вещества.

Жидкие углеводороды обладают характерным “бензиновым” запахом, ведь бензин – это смесь углеводородов, полученная из нефти.

Для того чтобы узнать, растворяются ли углеводороды в воде, можно провести простой опыт: смешать в пробирке небольшие количества бензина и воды. Если вы хорошо потрясли пробирку, то сначала жидкость будет мутной. Однако она будет быстро расслаиваться, причем капельки более легкого бензина поднимутся наверх, а вода останется в нижней части пробирки. Между слоем воды и слоем бензина хорошо будет видна граница раздела фаз. Итак, *все углеводороды (не только алканы) в воде нерастворимы и все они легче воды*, то есть плотность углеводородов меньше единицы.

Кстати, вы наверняка видели, что происходит с бензином или нефтью, пролитыми на поверхность лужи или реки. Легкий бензин растекается по поверхности воды, образуя очень тонкую радужную пленку. По оценкам экологов, в Мировой океан попадает ежегодно около 10 млн. тонн нефти. Загрязнение Мирового океана углеводородами происходит, прежде всего, из-за морских перевозок нефти с помощью танкеров. При погрузке, разгрузке, чистке танкеров часть нефти теряется. Кроме того, случаются и аварии танкеров, при которых в море сразу выливается очень большое количество нефти. По данным спутниковой фотосъемки, радужной пленкой покрыта уже треть поверхности Мирового океана. Из-за этой пленки возникают очень серьезные экологические проблемы: нарушается контакт поверхности воды с воздухом, уменьшается количество растворенного в воде кислорода и поэтому гибнут обитатели рек и морей. Кроме того, пленка нефти на поверхности воды уменьшает испарение воды на 60 %, то есть усиливается нагрев водной поверхности. Воздушные массы, проходя над нагретой водой, также нагреваются сильнее и при этом мало насыщаются водяными парами – пленка мешает. На континенты такой воздух принесет меньше осадков. Так тоненькая пленка на поверхности океана может изменять климат целых материков.

Перегонка нефти. Нефть – это смесь большого числа различных веществ, и выделить из нее отдельные соединения довольно сложно. Для этого используют перегонку (дистилляцию) нефти. Метод основан на том, что

разные жидкости кипят при разных температурах, причем температура кипения каждого вещества при постоянном давлении имеет строго определенное и постоянное значение. Так, при давлении 0,1 МПа вода кипит при температуре 100°C. Если воду кипятить, она интенсивно испаряется, а нелетучие примеси, например, растворенные соли, остаются в колбе. Собрав пары, получают дистиллированную, почти не содержащую растворенных веществ воду. Схема простейшего лабораторного прибора для перегонки изображена на рис. 1.

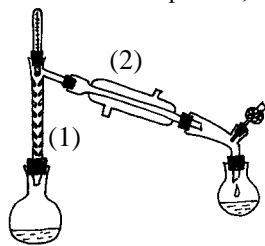


Рис. 1

Углеводороды, содержащиеся в нефти, имеют различные температуры кипения. Когда нефть нагревают в приборе для перегонки, сначала перегоняются вещества с наиболее низкой температурой кипения, затем с более высокой и т. д. Меняя приемные колбы можно получить несколько порций прозрачной бесцветной жидкости с разными температурами кипения. Такие порции называют **фракциями** (от английского слова *fraction* – порция).

При перегонке нефти индивидуальные вещества получить не удастся, в ней содержится много веществ с очень близкими температурами кипения. Чтобы при перегонке получить более “узкие” фракции нефти (фракции, состоящие из веществ с близкими значениями температур кипения), над колбой устанавливают вертикальную трубку, в которой пары, поднимаясь, охлаждаются и частично конденсируются на стенках. Понятно, что в первую очередь в колбу вернутся пары веществ с более высокими температурами кипения.

А если направить пары из колбы как бы по лабиринту, то разделение будет еще лучше. В лабораториях для этого используют дефлегматор (1) – трубку, внутрь которой направлены стеклянные иглолочки. Чем длиннее дефлегматор, чем больше в нем иглолочек, тем лучше разделение.

Пары из дефлегматора попадают в холодильник (2) – длинную стеклянную трубку, охлаждаются в нем и конденсируются. Для того чтобы пары охлаждались эффективнее, через кожух (рубашку) холодильника пропускают холодную воду.

Первые нефтеперегонные заводы функционировали по тому же принципу, что и этот прибор, только нефть перегоняли, конечно, не из колбы, а из огромного чана с крышкой – перегонного куба. В XIX в. основной целью перегонки нефти было получение *керосина* – углеводородной фракции, перегоняющейся в интервале температур примерно от 180°C до 300°C. Керосин тогда широко применяли как топливо (для керосиновых ламп, керогазов и др.).

Интересно, что более “легкая” фракция, кипящая в интервале температур приблизительно от 50 до 180°C, долгое время не находила применения. Ее обычно уничтожали сжиганием. Однако с изобретением двигателя внутреннего сгорания именно эта фракция – *бензин* оказалась едва ли не самым главным, самым ценным продуктом нефтепереработки.

На современном нефтеперерабатывающем заводе нефть непрерывно по

трубопроводу подают в печь, где ее нагревают до 320 – 350°C. Нагретая нефть (смесь паров и жидкости) попадает в ректификационную колонну – это высокий цилиндр, внутри которого на разной высоте расположены горизонтальные перегородки с отверстиями, которые называют ректификационными тарелками (рис. 2).

Поднимающиеся вверх пары охлаждаются и частично конденсируются на этих тарелках. Жидкость с каждой тарелки, накапливаясь, сливается через специальное устройство. На первой тарелке конденсируются углеводороды с самыми высокими температурами кипения. А пары веществ с более низкими температурами кипения поднимаются выше, к следующей тарелке.

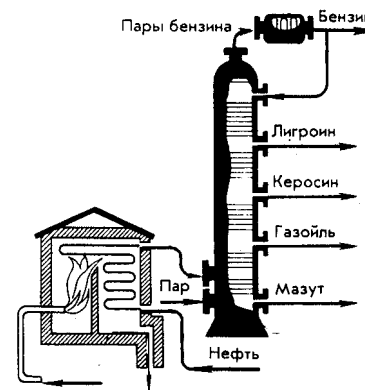


Рис. 2

Температура в колонне при подъеме от тарелки к тарелке уменьшается. Таким образом, сделав отводы на разной высоте колонны, можно собирать фракции нефти, каждая из которых кипит в заданных температурных пределах.

Снизу колонны собирают неперегнанный жидкий остаток – мазут, который представляет собой смесь тяжелых углеводородов. Их температуры кипения слишком высоки, углеводороды при таких температурах разлагаются. Как же перегнать вещества, которые невозможно нагреть до их температуры кипения? Известно, что температура кипения жидкости зависит от давления.

Чем меньше давление, тем меньше и температура кипения. Смазочные масла, а также парафин и вазелин, получают перегонкой мазута при пониженном давлении (в вакуумных установках). Твердый остаток, образующийся после этого, – асфальт – широко используют для покрытия улиц.

Следует еще раз подчеркнуть, что каждое чистое вещество при данном давлении имеет строго определенные температуры плавления и кипения. Однако нефтепродукты – это обычно смеси разных веществ, поэтому они характеризуются интервалом температур кипения, причем для разных видов нефтепродуктов этот интервал различен. Например, если бензин кипит при температуре 80 – 150°C, то это означает, что при 80°C начинают кипеть самые легкие углеводороды, входящие в состав этого бензина, а при 150°C выкипают все компоненты. Интервал температур кипения различен у разных сортов бензина. Он зависит даже от климата и времени года. Дело в том, что важной характеристикой бензина является давление его насыщенных паров. Если оно мало – двигатель заводится с трудом. Поэтому в “зимнем” бензине должно быть достаточно много легколетучих углеводородов. Летом же такой бензин использовать неэкономично – больше испарение, больше потери, больше пожароопасность.

Домашнее задание к семинару

1. Взлетит ли воздушный шарик, наполненный природным газом? А чистым этаном?

2. Какие из приведенных ниже молекулярных формул не отвечают углеводородам, которые могут реально существовать? Почему?

а) C_4H_{12} , б) $C_{12}H_{20}$, в) C_7H_{15} , г) $C_{11}H_{22}$, д) $C_{18}H_{54}$.

3. Укажите, в каком из предельных углеводородов, входящих в состав природного газа, содержание углерода (по массе) максимально.

4. Одинаковы ли температуры плавления и кипения у разных изомеров состава C_5H_{12} ?

5. Как изменяются температуры плавления и кипения в ряду алканов линейного строения? По табличным данным $T_{пл}$ метана $-182,5^{\circ}C$, этана $-183,2^{\circ}C$, а пропана $-187^{\circ}C$. Чем вы можете это объяснить?

6. Может ли существовать углеводород, в молекуле которого содержится 60% углерода по массе? Если да, то приведите его формулу, а если нет, то объясните, почему.

7. До сих пор иногда применяют такой способ борьбы с комарами. В водоем выливают небольшое количество дизельного топлива или мазута. Объясните, почему в результате исчезают комары. Какие другие последствия влечет за собой этот "метод" борьбы с насекомыми? Почему он приводит к тяжелым экологическим последствиям для водоема?

8. Предприниматель из Мурманска, отдыхая в Сочи в августе, закупил там партию бензина. Груз был доставлен по железной дороге в ноябре. К удивлению предпринимателя, машины, заправленные этим бензином, в Мурманске не заводились. Что произошло с бензином?

Бензины. Детонация. Октановое число. Нефтепереработка

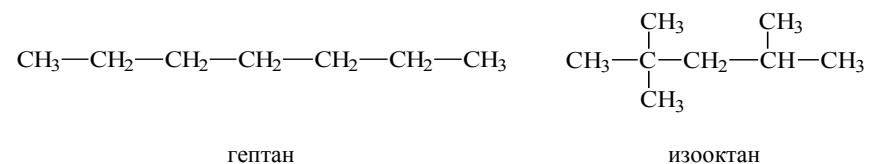
Известно, что существует бензин разных видов. Для некоторых автомобилей вполне подходит, например, бензин марки А-76. Для других он совсем неприемлем – двигатель начинает работать плохо, мотор стучит. Чем же отличаются разные марки бензина, какие характеристики важны для двигателя и что обозначают числа, используемые при маркировке бензина?

Чтобы ответить на эти вопросы, сначала напомним принцип работы двигателя внутреннего сгорания. Порция паров бензина смешивается с воздухом в карбюраторе. Газовоздушная смесь подается в цилиндр двигателя. Смесь в цилиндре сжимается при помощи поршня и поджигается электрической искрой. Образующиеся при горении углеводородов газы толкают поршень, производя полезную работу. Чем сильнее сжимается смесь, тем мощнее двигатель автомобиля. Казалось бы, для увеличения мощности двигателя надо стремиться к тому, чтобы степень сжатия смеси была как можно больше. Однако здесь ограничения накладывают особенности свойств углеводородов.

Дело в том, что смесь углеводородов с воздухом обладает способностью к *детонации* – самопроизвольному взрыву при сжатии. Взрыв вместо равномерного горения приводит к слишком быстрому выделению газов. Из-за ударов взрывной волны появляется стук в цилиндре, мощность двигателя уменьшается, детали быстро изнашиваются. Понятно, что бензин тем лучше, чем сильнее можно сжать газо-воздушную смесь без детонации.

Способность к детонации зависит от строения молекул углеводородов. Так, алканы разветвленного строения способны выдерживать большую степень сжатия, чем неразветвленные соединения того же класса.

Как характеризуют качество бензина? Для этой цели разработана *октановая шкала*. Каждый вид автомобильного топлива характеризуется октановым числом. За ноль принята способность к детонации у н-гептана, который детонирует очень легко. Октановое число относительно устойчивого к детонации 2,2,4-триметилпентана, чаще называемого изооктаном, принято за 100.



По этой шкале бензин с октановым числом 92 имеет такие же детонационные свойства, как смесь 92 % (по объему) изооктана и 8 % гептана. Именно октановое число указывают в маркировке бензина. Чем выше октановое число, тем качественнее топливо.

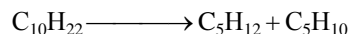
Интересно, что не для всех двигателей детонация – помеха. Например, работа дизельных двигателей как раз и основана на явлении детонации (поэтому трактор, в отличие от легковой машины, “бурчит”). В цилиндрах этих двигателей используют топливо, имеющее более высокую, по сравнению с бензином, среднюю молекулярную массу (дизельное топливо, либо так называемую “солярку”). Сжатие в дизельном двигателе осуществляют до более высоких давлений, чем в двигателе внутреннего сгорания, чтобы обеспечить детонацию топливно-воздушной смеси.

Бензин, полученный простой перегонкой нефти, характеризуется низкими октановыми числами (60 и ниже) и непригоден для использования в двигателях внутреннего сгорания. Для повышения октанового числа такого бензина иногда используют специальные добавки. Так, детонационную стойкость бензина увеличивает добавленный в небольших количествах тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Такой бензин называют *этилированным*. Однако при его использовании в окружающую среду из выхлопных газов попадают чрезвычайно вредные для человека соединения свинца. Во многих городах использование этилированного бензина запрещено.

При прямой перегонке нефти выход бензина невелик, поскольку основную часть нефти составляют углеводороды с температурами кипения выше $200^\circ C$. Поэтому для получения высокооктанового бензина тяжелые углеводороды нефти подвергают химическим превращениям. При этом из них получают более легкие и более разветвленные углеводороды. Рассмотрим эти процессы подробнее.

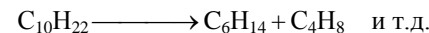
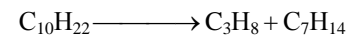
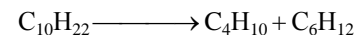
При сильном нагревании алканы становятся неустойчивыми. В первую очередь разрываются связи между атомами углерода в их молекулах, и образуются углеводороды с меньшей молярной массой. На этом явлении основан метод переработки высококипящих фракций перегонки нефти, который называется термическим крекингом (англ. *to crack* – колоть, расщеплять).

В промышленности термический крекинг проводят, нагревая смесь углеводородов до температуры $500 - 600^\circ C$. Чтобы представить, какие при этом получаются продукты, рассмотрим крекинг какого-либо чистого алкана, например, декана $C_{10}H_{22}$. Если нагревать алкан, то разорвется связь между какими-либо атомами углерода. При этом образуются более легкие углеводороды – алкан и алкен – углеводород, содержащий двойную связь. Пусть порвалась связь между пятым и шестым атомами углерода декана, тогда уравнение реакции будет выглядеть так:



Конечно, может разорваться и любая другая связь в молекуле декана. Кроме того, крекингу могут частично подвергаться и получившиеся вещества. Поэтому, конечная смесь будет состоять из всех возможных алканов и алкенов, содержащих в молекуле меньше атомов углерода, чем было у ис-

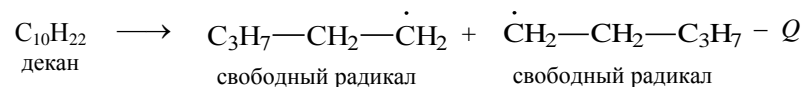
ходного алкана. Приведем еще несколько возможных реакций крекинга:



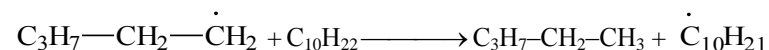
Полученную смесь жидких и газообразных углеводородов разделяют при помощи перегонки.

Чтобы понять, почему в процессе реакции образуются именно такие продукты, изучают путь реакции, последовательность процессов, из которых она состоит, т. е. *механизм реакции*. Реакция термического крекинга алканов является цепной, в процессе образуются промежуточные частицы – *свободные радикалы*.

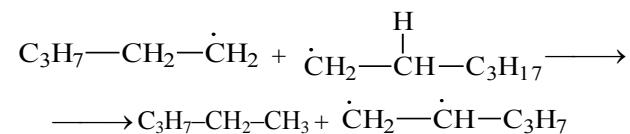
Кратко рассмотрим механизм реакции крекинга декана. Сильное нагревание увеличивает колебания атомов углерода в молекуле, что приводит к разрыву некоторых связей с образованием частиц с неспаренными электронами (обозначены точкой над атомами) – *свободных радикалов*:



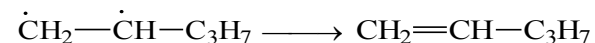
Свободные радикалы очень реакционноспособны. Каждый радикал может превратиться в стабильное соединение несколькими способами, например, оторвав у другой молекулы атом водорода. В этом случае образуется другой свободный радикал, продолжающий цепь превращений:



Однако радикалы могут реагировать и так, что цепь превращений обрывается. Радикал отнимает атом водорода у другого радикала:

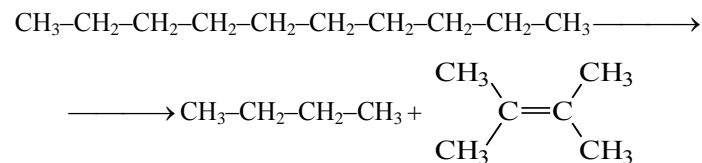


Казалось бы, образовалась еще более неустойчивая частица с двумя неспаренными электронами в одной молекуле. Однако эти электроны тут же образуют дополнительную связь между атомами углерода. Таким образом, при крекинге образуется соединение с двойной связью (алкен):



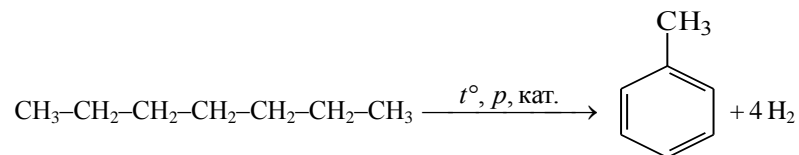
В настоящее время крекинг чаще всего проводят, используя катализаторы (обычно алюмосиликаты). Каталитический крекинг протекает при более

низких температурах, чем термический. Кроме того, у этого процесса есть еще одна особенность. Наряду с расщеплением углеводородов при каталитическом крекинге происходит перестройка углеродного скелета – изомеризация. В результате образуются углеводороды с более разветвленным скелетом. Например, при каталитическом крекинге декана $C_{10}H_{22}$ может протекать такая реакция:



У алканов с разветвленным углеродным скелетом октановое число выше, чем у неразветвленных, а у алкенов выше, чем у алканов. Поэтому при крекинге, особенно каталитическом, получают бензин более высокого качества, чем при простой перегонке нефти. Однако алкены легко окисляются на воздухе, и бензин, который содержит алкены, может при хранении испортиться. В такой бензин вводят добавки, предохраняющие его от окисления – стабилизаторы.

Чтобы получить высококачественный бензин, также используют процесс *каталитического риформинга*. Алканы при температуре $500^\circ C$ и повышенном давлении в присутствии платинового катализатора образуют арены и водород:



Октановые числа аренов выше, чем алканов. Поэтому процесс риформинга позволяет значительно повысить качество бензина.

Домашнее задание к семинару

1. Может ли октановое число топлива быть больше 100? А меньше нуля?
2. Какие вещества образуются при термическом крекинге декана, если происходит разрыв связи между первым и вторым атомами углерода молекулы?
3. Выпишите все возможные продукты
 - а) термического крекинга нонана,
 - б) каталитического крекинга гептана.

Химические свойства алканов

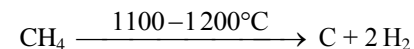
Ранее уже упоминалось название “парафин”. Парафин – смесь твердых алканов, которую получают из нефти, а используют, например, для производства свечей. Словом “парафины”, точнее, “парафиновые углеводороды”, раньше называли весь класс алканов. Оно характеризовало химические свойства данных соединений.

Дело в том, что слово “парафин” произошло от латинского словосочетания *parum affinis* – лишенные сродства, неактивные соединения. Действительно, по сравнению с другими органическими соединениями алканы являются химически инертными веществами. Для того чтобы алкан вступил в химическую реакцию, в большинстве случаев нужно подвести энергию. Это можно сделать при помощи нагревания, и обычно реакции алканов идут при повышенных температурах. Однако для активизации молекул алканов можно использовать и другие виды энергии, например, энергию видимого света или ультрафиолетового излучения.

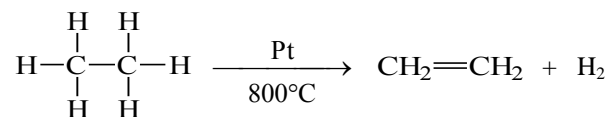
Несмотря на относительную инертность алканов, химические реакции с их участием проводят в промышленности в огромных масштабах. Из алканов, составляющих основную часть природного газа и нефти, получают множество самых разнообразных продуктов. Существует специальная отрасль промышленности – нефтехимическая, занимающаяся химической переработкой нефти и газа.

О том, что такое крекинг алканов и как его осуществляют в промышленности, говорилось в предыдущей лекции. Кроме смеси углеводородов, при крекинге выделяется водород. Крекинг углеводородов нефти – один из промышленных способов получения алканов и водорода.

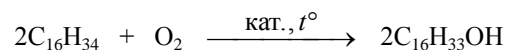
Увеличивая температуру, можно достичь такой степени разложения углеводорода, когда образуются простые вещества: углерод (в виде сажи) и водород. Такой процесс называют *пиролизом*. В промышленности в больших масштабах проводят пиролиз природного газа для получения сажи, которая необходима при производстве резины для автомобильных покрышек и других целей.



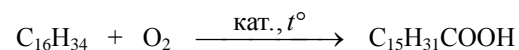
При пропускании нагретого алкана над платиновым или никелевым катализатором от молекул алкана отщепляется водород. Между соседними атомами углерода возникает двойная связь. Эту реакцию называют *дегидрированием* алканов. Например, дегидрирование этана C_2H_6 протекает по реакции:



Используя катализаторы, алканы можно окислить кислородом воздуха при сравнительно низких температурах не полностью (до образования углекислого газа и воды), а частично. Например, из гексадекана $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, в зависимости от условий проведения *окисления*, можно получить спирт состава $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$:



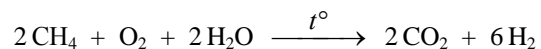
или органическую кислоту $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$:



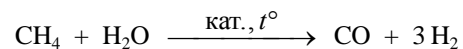
Эти реакции широко применяют в промышленности, окисляя алканы нефти, в состав молекул которых входит от 12 до 16 атомов углерода. Из получаемых спиртов или кислот готовят синтетические моющие средства (СМС). Таким образом, стиральные порошки фактически делают из нефти.

При комнатной температуре алканы устойчивы к действию обычных окислителей, таких, как кислород, пероксид водорода, раствор перманганата калия и т. д.

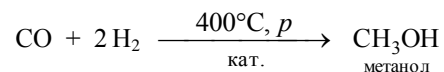
При высоких температурах ($800 - 1000^\circ\text{C}$) алканы реагируют с кислородом в присутствии паров воды. Этот процесс называют *конверсией*. Так в огромных количествах перерабатывают природный газ. Если конверсию метана проводят для получения водорода, то используют избыток водяного пара. Углекислый газ отделяют, растворяя его в воде под давлением.



Иногда реакцию конверсии проводят на катализаторе при недостатке водяного пара:

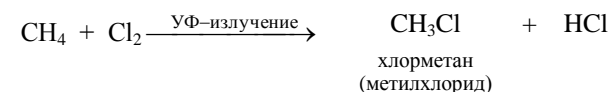


Смесь оксида углерода (II) и водорода – синтез-газ – не разделяют, а используют для получения из нее разных органических веществ. В зависимости от условий (температура, давление, катализаторы) оксид углерода (II) и водород реагируют по-разному. Например, из синтез-газа в больших масштабах получают метиловый спирт (метанол) CH_3OH .

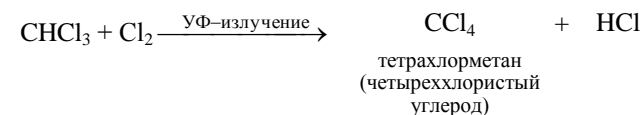
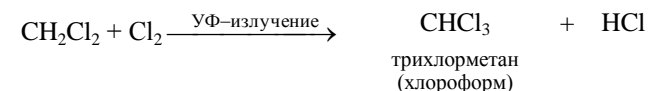
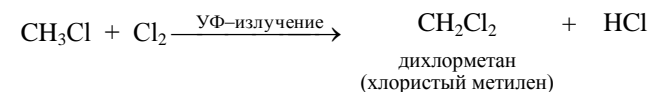


Алканы способны реагировать с галогенами. Взаимодействие органических соединений с галогенами называют реакцией *галогенирования*. Галогенирование алканов в промышленности проводят при 300 – 400°C, но оно может идти и при комнатной температуре. Так, если смесь метана и хлора освещать ультрафиолетовой лампой, желто-зеленая окраска хлора постепенно исчезает, а на ярком солнечном освещении эта смесь может реагировать даже со взрывом!

При галогенировании атом водорода в молекуле метана замещается на атом хлора:

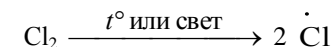


Если взят избыток хлора, то реакция на этой стадии не заканчивается, а происходит дальнейшее замещение атомов водорода на атомы хлора:



Обычно в промышленности получают смесь продуктов хлорирования метана. Ее разделяют перегонкой. Хлорметан CH_3Cl при комнатной температуре – газ; ди-, три-, и тетрахлорметаны – жидкости. Жидкие хлоралканы используют как растворители в производстве лаков, клеев, при химчистке одежды и т. д. Хлороформ CHCl_3 раньше применяли в медицине для наркоза. Но сейчас от использования хлоралканов в медицине пришлось отказаться, так как они не безвредны для здоровья человека.

Механизм реакции хлора с алканами – радикальный цепной. Когда молекуле хлора сообщают дополнительную энергию (за счет нагревания или облучения ультрафиолетом), она распадается на два атома (свободных радикала):

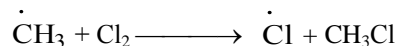


Атом хлора при столкновении с молекулой алкана отрывает от нее атом

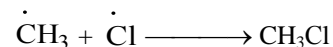
водорода, и образуется молекула HCl. Возникает новый свободный радикал с неспаренным электроном на атоме углерода:



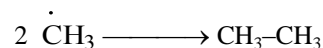
Свободный радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ далее реагирует с другой молекулой хлора:



Такие взаимодействия могут повторяться много раз, образуя длинную цепь. Она, конечно, может оборваться. Это происходит, если встречаются два радикала, например:

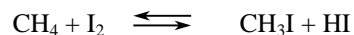


Могут объединиться и два углеводородных свободных радикала. При этом возникает вещество, в молекуле которого больше атомов углерода, чем в исходном алкане:



Поэтому в продуктах радикальных реакций алканов всегда присутствуют примеси веществ с более длинной углеродной цепью, чем у исходного алкана.

Реакция алканов с бромом протекает сходным образом, но только намного медленнее. Реакции с фтором и йодом для получения галогеналканов обычно не используют – фтор химически слишком активен, и реакции алканов с его участием сопровождаются взрывом. Поэтому фторалканы получают другими способами. Взаимодействие алкана с йодом протекает очень медленно, к тому же выход иодалкана обычно мал из-за обратимости реакции:



Фторалканы и фторхлоралканы, в которых атомы водорода заменены атомами галогенов, называют *фреонами*. Фреоны ранее широко использовали как хладагенты в холодильниках и кондиционерах и как наполнители аэрозольных баллончиков. Фреоны безвредны для человека и животных, практически ни с чем не взаимодействуют, да к тому же негорючи. Казалось, что фреоны не представляют никакой экологической опасности. Однако, возможно, что это не так. Фреоны, попав в окружающую среду, не разлагаются и постепенно достигают верхних слоев атмосферы, где содержится озон O_3 . Этот слой часто называют “озоновым щитом планеты”. Озоновый слой поглощает большую часть губительного для живых организмов солнечного ультрафиолетового излучения. Если содержание озона в верхних слоях атмосферы уменьшается, поверхности Земли будет достигать большее коли-

чество ультрафиолетовых лучей, что может повлечь за собой увеличение числа раковых заболеваний и нарушений в хромосомном аппарате у людей и животных. Наблюдения за атмосферой Земли с искусственных спутников показали, что толщина озонового слоя меняется. Тревогу ученых вызвало то, что в некоторых местах, например, над Антарктидой и Арктикой, наблюдается резкое уменьшение содержания озона, до 50 % – так называемые *озоновые дыры*.

Причины появления озоновых дыр до конца не ясны. Возможно, это связано с глобальными колебаниями концентрации озона в атмосфере с периодом в десятки тысяч лет. Однако существует мнение, что их происхождение обусловлено попаданием в атмосферу фреонов и некоторых других веществ, загрязняющих атмосферу. Поэтому применение фреонов в настоящее время ограничено, а во многих странах вообще запрещено. В качестве наполнителей для аэрозольных баллончиков все больше используют другие вещества, например, пропан, бутан, N_2O . На таких баллончиках можно прочитать надпись: “Не наносит ущерба озоновому слою Земли”.

Домашнее задание к семинару

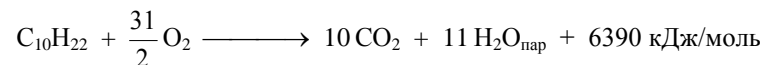
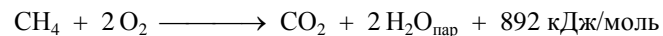
1. Напишите структурные формулы алкенов, образующихся при реакции дегидрирования: а) пропана, б) 2-метилпропана, в) бутана, г) 2,3-диметилбутана, д) 2-метилбутана.
2. Напишите формулы всех веществ, которые могут образоваться при взаимодействии этана с избытком хлора.
3. Сколько различных моноклоралканов (веществ, в которых только один атом водорода замещен на атом хлора) может получиться при хлорировании: а) пропана, б) бутана, в) 2-метилпропана, г) 2-метилпентана?
4. При хлорировании вещества C_5H_{12} образовалось только одно моноклорпроизводное состава $C_5H_{11}Cl$. Напишите структурную формулу исходного вещества и назовите его.
5. Взаимодействие с хлором алкана, содержащего в молекуле шесть атомов углерода, приводит к образованию пяти различных хлоралканов состава $C_6H_{13}Cl$. Определите строение, напишите структурную формулу и назовите исходное вещество.
6. Гептакозан $C_{27}H_{56}$ найден в пчелином воске. В его молекуле присутствуют только первичные и вторичные атомы углерода. К разветвленным или неразветвленным алканам относится гептакозан? Сколько различных продуктов моноклорирования можно из него получить?
7. При взаимодействии 6 г неизвестного алкана с бромом образовалось 21,8 г вещества, содержащего один атом брома в молекуле. Определите состав исходного алкана.

Горючие ископаемые. Роль в жизни общества

Горение органических веществ издавна давало человеку свет и тепло. Древесину сжигали, чтобы согреться и приготовить пищу на костре или в печке. Для освещения пользовались деревянными лучинами или масляными светильниками. Позднее для этих целей стали употреблять смеси углеводов. Сначала это были керосин и парафиновые свечи, а в XX веке основными источниками энергии стали каменный уголь, нефть и природный газ. В последнее десятилетие XX в. 87 % энергии, потребляемой человечеством, выделялось при горении, причем доля нефтепродуктов и природного газа равна 65 %, а угля – 22 %. Реакцию горения применяют повсеместно – и в бытовых газовых плитах, и в двигателях внутреннего сгорания, и при производстве электроэнергии на теплоэлектростанциях.

Окисление органических веществ кислородом воздуха – это экзотермический процесс. Любой живой организм обеспечивает внутренние энергетические потребности именно за счет таких реакций. Можно сказать, что люди и животные существуют за счет “сжигания” пищи в организме. Конечно, окисление органических веществ в организме не похоже на обычное горение – реакция разделяется на много стадий, и энергия выделяется постепенно, маленькими порциями. Но в сумме, как и должно быть в соответствии с законом сохранения энергии, выделяется столько энергии, сколько можно получить при горении съеденных веществ: суммарный тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания.

Поскольку человечество для обеспечения своих энергетических нужд сжигает топливо, то понятно, что *тепловой эффект* реакции горения – очень важная характеристика каждого топлива. Казалось бы, чем больше выделяется энергии при сжигании 1 моль вещества, тем топливо лучше. Давайте сравним тепловые эффекты реакций горения двух алканов: газа метана CH_4 и жидкого декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.



Тепловой эффект второй реакции намного больше, но значит ли это, что декан – более эффективное топливо, чем метан? Чтобы ответить на этот вопрос, сравним количество энергии, которое выделяется при сгорании одинаковых масс веществ, т. е. *удельные теплоты сгорания*. Ведь в промышленности и в быту имеет значение именно масса топлива, а не число частиц

вещества.

Найти удельную теплоту сгорания можно, разделив тепловой эффект реакции на молярную массу вещества, выраженную в килограммах: $q_{\text{уд}} = \frac{Q}{M}$;

для метана значение $q_{\text{уд}} = \frac{892 \text{ кДж/моль}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 55,7 \text{ МДж/кг}$, а для декана

$\frac{6390 \text{ кДж/моль}}{142 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 45 \text{ МДж/кг}$. Таким образом, при сжигании одинаковых

масс этих двух веществ гораздо больше энергии выделяется в случае метана.

Высокая удельная теплота сгорания топлива особенно важна, когда нужно затратить как можно меньше энергии на его транспортировку, например, при доставке топлива на орбитальную станцию. Очень эффективное топливо – жидкий водород H_2 . Его удельная теплота сгорания (121 МДж/кг) намного выше, чем у метана.

Так называемые горючие ископаемые не только сжигают. Невозможно представить себе современное человечество без продуктов нефтехимии и переработки каменного угля. Нефть и природный газ на сегодняшний день являются основным сырьем для производства синтетических материалов. Это, прежде всего, полимерные материалы – различные пластмассы, синтетические волокна, резина. Из нефти получают и растворители, на основе которых делают клеи, лаки, краски, а также синтетические моющие средства, смазочные масла, глицерин, использующийся при производстве косметических препаратов и взрывчатых веществ и т. д., а из продуктов, полученных при переработке каменного угля, – красители, лекарства и много-много другого.

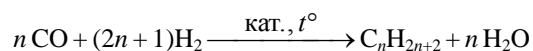
Ученые до сих пор спорят о происхождении нефти. Одни считают, что это ископаемое образовалось из органических остатков растительного и животного происхождения. Другие придерживаются гипотезы о неорганическом происхождении нефти – углеводороды образуются в недрах земли из углерода и водорода под давлением и при высокой температуре. Однако ясно одно: горючие ископаемые – это *невозобновляемые* источники энергии. Для их образования нужно очень много времени – геологические эпохи, а люди потребляют их очень быстро. Поэтому, если человечество не примет никаких мер, в недалеком будущем нас ждет топливный кризис.

Что можно сделать, чтобы этого избежать? Первый, самый простой путь – это *экономия энергии*. Погасить напрасно горящую лампочку или газовую конфорку, заклеить окна, чтобы зимой не отапливать улицу – все это в наших силах. Ведущие автомобильные фирмы совершенствуют конструкцию двигателя, чтобы сократить расход горючего. Так, автомобиль “Жигули”, как и многие машины других фирм, потребляет 8 л бензина на 100 км пробега. А сейчас на некоторых фирмах уже созданы двигатели, использующие всего от 2 до 3,5 л бензина на 100 км.

Ученые разрабатывают экономически целесообразные способы использования солнечной энергии и энергии ветра для производства электроэнергии. Это поможет не только сэкономить бензин, но и улучшит экологическую обстановку.

Впрочем, если необходимо, автомобиль может ездить не только на бензине, но и на другом органическом сырье, например, на природном газе. Во время второй мировой войны некоторые машины заправляли... дровами. Конечно, печки в машине не было. В ней устанавливали реактор, а двигатель внутреннего сгорания использовал продукты сухой перегонки древесины. А в Бразилии, где не хватает нефтепродуктов, но зато много растительного сырья, автомобили заправляют этиловым спиртом C_2H_5OH , полученным из сахарного тростника. Кстати, октановое число этилового спирта больше 100.

А возможно ли в случае необходимости приготовить бензин искусственно? Да, и впервые промышленный метод получения смеси углеводородов из оксида углерода (II) и водорода был разработан в Германии в 20-е годы. Оксид углерода получали из бурого угля.



Установки по получению искусственного бензина действовали в Германии до конца второй мировой войны. После войны, когда Германия получила возможность закупать природную нефть, получение бензина из угля было прекращено. Искусственное производство бензина пока стоит намного дороже, чем получение его из нефти. Но, возможно, в будущем людям придется получать углеводороды подобным способом.

Человечество использует все больше и больше топлива, а продукты сгорания попадают в атмосферу, загрязняя ее. Зеленые растения не успевают переработать весь выделяющийся углекислый газ, и его концентрация в атмосфере Земли постепенно растет. Это, по прогнозам некоторых ученых, может привести к резкому потеплению климата планеты (парниковый эффект).

Однако, если бы при горении топлива выделялся только углекислый газ, было бы еще полбеды. Обеспечить полное сгорание органических веществ (такое горение, при котором образуется только углекислый газ и вода), довольно сложно. Для этого реакцию необходимо вести при большом избытке воздуха, а лучше – чистого кислорода. При сжигании топлива такие условия практически никогда не достигаются. Поэтому при горении выделяется множество веществ – продуктов неполного сгорания (оксид углерода (II), сажа, углеводороды), загрязняющих атмосферу.

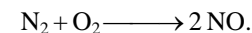
В крупных городах одним из основных источников загрязнения воздуха служат двигатели внутреннего сгорания автомобилей. Всем нам приходится вдыхать “коктейль” выхлопных газов, содержащий различные вредные вещества. Другие распространенные источники загрязнения воздуха – это тепло- и электростанции, работающие на каменном угле и мазуте.

Оксид углерода (II) (угарный газ) чрезвычайно ядовит. Помрачение сознания и смерть наступает, когда объемная концентрация этого вещества в воздухе составляет всего лишь 0,1 %. Постоянное вдыхание угарного газа даже в значительно меньших концентрациях может привести к последствиям, связанным с нехваткой кислорода для питания клеток головного мозга: повышенной утомляемости, ухудшению памяти и способности к обучению, к психическим расстройствам.

Внимание: наиболее часто отравление оксидом углерода (II) происходит в гаражах, когда при закрытых дверях люди включают двигатель автомобиля. *Ни в коем случае нельзя заводить автомобиль в закрытом гараже.*

Кроме того, в углеродсодержащем топливе, особенно в каменном угле, обычно содержатся соединения серы и других элементов. Поэтому при горении топлива выделяются оксид серы (IV) и другие вредные газы. Продукты сгорания часто образуют над большими городами коричневатую дымку, так называемый смог.

При горении бензина и других видов топлива образуются ядовитые оксиды азота, причем даже тогда, когда топливо не содержит азотсодержащих соединений. Дело в том, что при высокой температуре, которая достигается, например, в двигателе внутреннего сгорания, может протекать реакция азота воздуха с кислородом:



Оксид азота (II) попадает с выхлопными газами в атмосферу, где окисляется кислородом до оксида азота (IV). Образование NO в выхлопных газах невелико, но достаточно для того чтобы оксиды азота стали одними из основных загрязнителей воздуха в больших городах.

Оксиды серы и азота, загрязняющие атмосферу больших городов, весьма опасны для человека. Реагируя с водой, они превращаются в кислоты, раздражающие дыхательные пути. Поэтому в больших городах чаще болеют респираторными заболеваниями, чем в сельской местности. Этому способствует и пыль, в состав которой входит сажа и другие твердые частицы, образующиеся при горении. Оксиды азота в атмосфере реагируют с другими загрязнителями, образуя еще более вредные вещества. Кроме того, установлено, что некоторые углеводороды, присутствующие в выхлопных газах, *канцерогенны*, т. е. способствуют возникновению раковых заболеваний.

Как же бороться с загрязнением атмосферы? Необходимо, во-первых, улучшать качество переработки топлива. В результате снижения содержания соединений серы в топливе, используемом в Великобритании, печально знаменитый прежде лондонский смог, который регулярно возникал над городом, стал теперь редким явлением. Во-вторых, необходимо следить за качеством работы двигателя автомобиля. Во многих крупных городах, в том числе и в Москве, выхлопные газы автомобилей постоянно проверяют на содержание угарного газа и углеводородов. Кроме того, разработаны специальные устройства для каталитического дожигания продуктов неполного сгорания бензина в выхлопных газах автомобиля. Углеводороды и оксид уг-

лерода (II) в таких устройствах практически полностью окисляются до углекислого газа и воды.

Природный газ, используемый в качестве топлива для автомобилей, — намного более экологически чистое топливо, чем бензин, и многие машины работают на природном газе вместо бензина.

Домашнее задание к семинару

1. Для каких из перечисленных ниже топлив можно определить тепловые эффекты реакций горения, а для каких — только удельные теплоты сгорания: природный газ, этан, бензин, изооктан, пропан-бутановая смесь, парафин, керосин, пентан, каменный уголь?

2. Почему алканы горят, а CF_4 не горит?

3. При сгорании какого алкана расходуется в а) 5 раз больше (по объему) б) в 11 раз больше кислорода, чем исходного алкана?

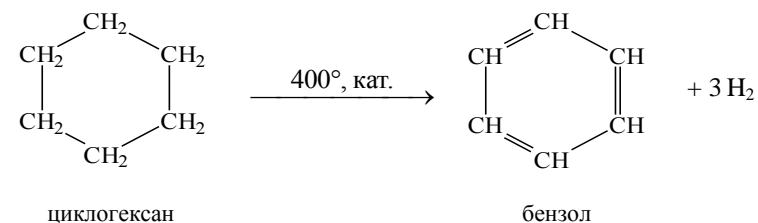
4. В каком объемном соотношении нужно смешать с воздухом смесь 70 % пропана и 30 % бутана для полного сгорания?

5. Если выбросы углекислого газа в атмосферу будут увеличиваться теми же темпами, что и до сих пор, то по прогнозам пессимистов средняя температура воздуха к 2050 году возрастет на 4 – 6°C, а уровень Мирового океана поднимется на 1,2 м. С потеплением на каждый градус климатические зоны сдвигаются к северу на 100 – 150 км. Сделайте прогноз, каковы будут последствия такого потепления для нашей страны. Какие регионы России пострадают больше всего?

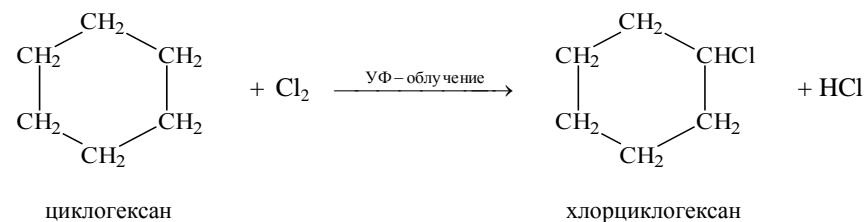
Циклоалканы

Циклоалканы – класс углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} . Атомы углерода в этих соединениях замкнуты в цикл. Распространенность в природе и свойства циклоалканов очень сильно зависят от числа атомов углерода в цикле. Наиболее распространены в природе циклоалканы, содержащие в цикле пять и шесть атомов углерода. Именно такие соединения встречаются в нефти.

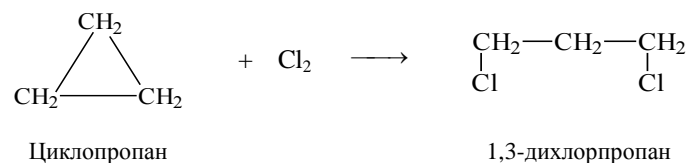
Физические и химические свойства циклогексана и циклопентана похожи на свойства алканов. Поэтому, если необходимо рассказать о химических свойствах, например, циклогексана, смело можно говорить о тех реакциях, которые известны для гексана. Исключение представляет реакция дегидрирования соединений с шестичленными циклами: отщепляются сразу шесть атомов водорода, и при этом образуются молекула углеводорода *бензола* и три молекулы водорода:



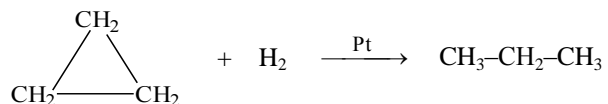
Циклоалканы, содержащие в цикле три или четыре атома углерода (так называемые малые циклы), по химическим свойствам значительно отличаются от остальных циклоалканов. Циклопропан C_3H_6 и циклобутан C_4H_8 легко вступают в реакции, которые проходят с разрывом цикла. Например, если циклогексан реагирует с хлором лишь при нагревании или воздействии ультрафиолетового излучения, и при этом происходит замещение атома водорода на атом хлора:



то циклопропан присоединяет хлор с разрывом цикла, и для этого не требуется нагревания или освещения.



К циклопропану и циклобутану в присутствии катализатора (никеля или платины) можно присоединить водород. В результате образуется соответствующий алкан:



В то же время циклогексан с водородом практически не реагирует.

Почему свойства разных циклических углеводородов так непохожи? Причина различий кроется в строении молекул этих соединений. Используя набор моделей атомов, соберите модели циклогексана, циклопентана, циклобутана и циклопропана. Собрать модели циклогексана и циклопентана довольно просто. Обратите внимание, что шарики, которые отвечают атомам углерода, не лежат в одной плоскости (рис. 3). Угол между каждыми двумя связями углерод-углерод в молекулах этих веществ равен обычному тетраэдрическому углу – $109^\circ 28'$.

Молекула циклобутана тоже имеет неплоское строение. Атомы углерода расположены в ней “углом”. Но в этом случае для того, чтобы собрать четырехчленный цикл, придется изгибать связи. Еще сильнее необходимо изменить углы при сборке молекулы циклопропана: три атома лежат в одной плоскости, а угол в равностороннем треугольнике равен 60° (рис. 4). Атомам углерода “невыгодно” находиться в трех- или четырехчленном цикле, ведь углы между связями в этом случае значительно отличаются от обычного для алканов угла. Поэтому эти углеводороды легко вступают в реакции присоединения, в результате которых “раскрывается”, разрушается цикл.

Для образования трех- или четырехчленного цикла надо затратить намного больше энергии, чем для образования пяти- или шестичленного. Именно поэтому в нефти практически нет соединений, содержащих малые циклы. О том, что молекулы цикло-

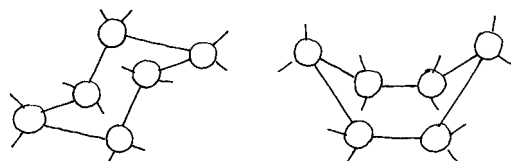


Рис. 3

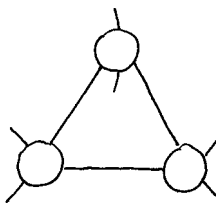


Рис. 4

пропана и циклобутана содержат дополнительные запасы энергии по сравнению с молекулами циклопропана и циклобутана, свидетельствуют значения удельных теплот сгорания:

Углеводород	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
Циклопропан	50
Циклобутан	49
Циклопентан	47,4
Циклогексан	47
Гексан	48

Если в состав молекулы входит не один, а несколько малых циклов, то удельная теплота сгорания такого вещества может быть очень высокой. Ученые используют это свойство соединений с трехчленными циклами, разрабатывая высокоэффективные топлива.

В строении молекул циклических соединений есть еще одна особенность по сравнению с алканами. Известно, что атомы в молекулах находятся в постоянном движении. В моделях правильнее было бы изображать связи не спичками или палочками, а пружинками, которые все время колеблются. Но в молекулах алканов происходит не только колебательные движения. Атомы углерода, связанные между собой простой связью, постоянно вращаются вокруг нее. Молекула принимает различные формы. При нормальных условиях вращение вокруг связи С–С происходит очень быстро.

В циклических же соединениях вращение вокруг такой связи невозможно. Это хорошо видно на моделях. Нельзя вращать шарики, которые изображают атомы углерода без разрыва других связей цикла. Из этого вытекает важное следствие.

Рассмотрим молекулу 1,2-диметилциклопропана. Атомы в этой молекуле могут быть расположены двумя способами: метильные группы (СН₃) по одну сторону от цикла и по разные стороны (рис. 5). Вращения вокруг связей С–С в цикле нет, метильные группы не могут пере-

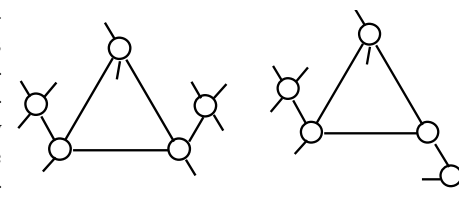


Рис. 5

ходить из одного расположения в другое без разрыва связей между атомами углерода цикла. Значит, существуют два разных изомера 1,2-диметилциклопропана. Они отличаются пространственным расположением метильных групп. Такой вид изомерии называют *геометрической*. Изомер, в котором заместители находятся по одну сторону цикла – *цис*-изомер, а по разные стороны – *транс*-изомер.

Соединения, в состав которых входят шестичленные циклы, присутствуют в выделенных из различных растений эфирных маслах (лимонном, розо-

вом, мятном, камфарном маслах, скипидаре и т. д), которые используют, например, для производства духов и в медицине. Эфирные масла – это душистая смесь очень большого числа органических веществ, в том числе веществ, содержащих шестичленные циклы. Например, из мятного масла получают ментол, запах которого известен по мятной зубной пасте и жевательной резинке. В молекуле ментола имеется шестичленный цикл (рис. 6).

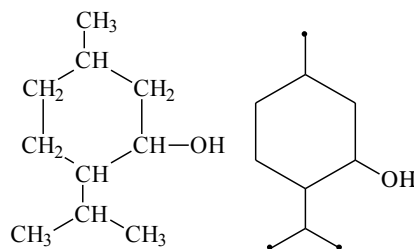


Рис. 6. Ментол

Очень важные биохимические функции в организме животных и человека выполняют соединения, в состав которых входит несколько углеродных циклов. Так, вещества, в основе которых лежит скелет из четырех циклов – трех шестичленных и одного пятичленного, называют стероидами. Стероид холестерина, например, содержится в головном и спинном мозге позвоночных (рис. 7). Он используется организмом для биосинтеза других стероидов, например, витамина D. Кстати, сейчас много говорят о вреде холестерина. Однако этот стероид совершенно необходим растущему организму. Его нехватка может привести к поражениям мозга. Так что ешьте сливочное масло, а на продукты с пониженным содержанием холестерина стоит переходить лишь после 30.

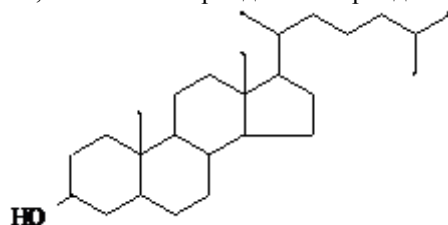


Рис. 7

Домашнее задание к семинару

1. Напишите уравнение реакции дегидрирования 1,3-диметилгексана.
2. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_6H_{12} . Назовите эти соединения. У каких из них возможна геометрическая изомерия?
3. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) 1,2-диметилциклобутан, б) 2,3-диметилгексан, в) этилциклопропан, г) 1-метил-2-этилциклопентан, д) 1,3-дибромциклопентан. У каких из перечисленных соединений возможно существование цис- и транс-изомеров?
4. Каков теоретический валентный угол в алканах? Рассчитайте величины валентных углов в циклопропане и циклопентане, сделайте вывод об устойчивости этих соединений. Какова величина угла правильного шестиугольника, и как объяснить устойчивость циклогексана?
5. Циклические соединения состава C_4H_8 прореагировали с водородом. При этом в одном случае образовался бутан, а в другом – смесь бутана и

2-метилпропана. Определите структурную формулу исходного вещества в каждом случае.

6. Какие вещества образуются при взаимодействии с хлором а) циклопентана, б) метилбутана, в) 1,1-диметилпропана? В каких условиях необходимо проводить эти реакции?

7. Соединение состава C_5H_{10} массой 7 г прореагировало с избытком брома. Образовалось 14,9 г продукта реакции. Напишите структурные формулы исходного соединения и продукта.

8. При действии избытка брома на циклоалкан C_5H_{10} образовалось соединение, содержащее 69,6 % брома. Каковы возможные структурные формулы исходного углеводорода?

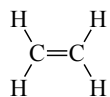
9. Сколько геометрических изомеров возможно у 1,2,3-триметилциклопропана? А у 1,2,3-триметилциклопентана?

Алкены и алкины. Названия, изомерия и методы получения

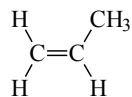
Нам уже трудно представить свою жизнь без пластмассовых вещей. Они есть в каждой квартире – это полиэтиленовые пакеты, корпуса практически всех электробытовых приборов – от стиральной машины до телевизора, игрушки, шариковые ручки и многое-многое другое. Но так было не всегда: пластики – полимерные материалы – широко стали использоваться всего несколько десятилетий тому назад.

Полимерные материалы получают из низкомолекулярных веществ (соединений с небольшими молекулами), которые в промышленности называют мономерами. Такими мономерами являются соединения с кратными (двойными или тройными) связями, строению и свойствам которых будет посвящена эта лекция.

Углеводороды, которые содержат двойную связь, называют *алкенами*. Общая формула соединений с одной двойной связью такая же, как у циклоалканов – C_nH_{2n} . Формула простейшего члена этого класса – *этена* (этилена) – C_2H_4 , а алкена с тремя атомами углерода *пропена* (пропилена) – C_3H_6 .



этилен

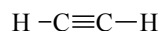


пропен

Молекула соединения с *тройной* связью содержит на четыре атома водорода меньше, чем молекула алкана с тем же числом атомов углерода. Таким образом, общая формула ряда соединений с одной тройной связью – *алкинов* – C_nH_{2n-2} . Простейший представитель ряда алкинов – *этин* (ацетилен) C_2H_2 .

Какова структура молекул с кратными связями? Все атомы в молекуле этилена C_2H_4 расположены в одной плоскости. Углы между связями равны 120° .

Молекула ацетилена C_2H_2 имеет линейное строение:

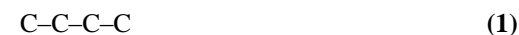


Атомы, прилегающие к тройной связи, будут находиться на одной прямой и в других алкинах.

Состав алкенов и циклоалканов, содержащих одинаковое число атомов углерода, одинаков. Так, молекулярная формула и пропена, и циклопропана –

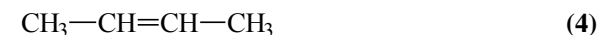
C_3H_6 , но строение у этих веществ различно. Таким образом, пропен и циклопропан – *изомеры*. В этом случае изомеры принадлежат к разным классам органических веществ.

А сколько может существовать изомерных алкенов, например, состава C_4H_8 ? Углеродный скелет алкенов состава C_4H_8 может быть таким, как у бутана (1) и как у 2-метилпропана (2):



Формула алкена со скелетом (2) – $CH_2=C(CH_3)-CH_3$.

Одинаковым углеродным скелетом могут обладать несколько разных алкенов. Различаются они *положением двойной связи*. Так, в веществах со скелетом (1) двойная связь может располагаться у крайнего атома углерода (3) или посередине (4):



Но и это еще не все. Вокруг простой углерод-углеродной связи атомы при обычных температурах легко вращаются. А вращения вокруг двойной связи при тех же условиях не происходит. Поэтому могут существовать *разные* вещества, строение которых отличается только тем, как атомы расположены относительно двойной связи. Такой вид изомерии существует и у циклоалканов. Это – *цис-транс-* или *геометрическая* изомерия. Для алкенов состава C_4H_8 существуют геометрические изомеры со строением (4):

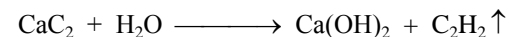


цис-бутен-2, $t_{пл.}^{\circ} = -138,9^{\circ}C$, $t_{кип.}^{\circ} = +3,72^{\circ}C$



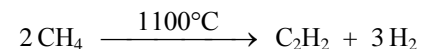
транс-бутен-2, $t_{пл.}^{\circ} = -105,5^{\circ}C$, $t_{кип.}^{\circ} = +0,88^{\circ}C$

бид кальция выделяет ацетилен:



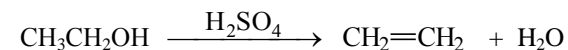
Но сейчас чаще, чем карбидом кальция, пользуются баллонами с надписью “ацетилен”. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. Баллон, наполненный пористым материалом, который пропитан ацетоном, под давлением заполняют ацетиленом. В таком виде ацетилен безопасно хранить и перевозить.

В промышленности ацетилен получают термическим разложением метана:



Ацетилен можно получить на уроке. В стакан с водой капните немного раствора фенолфталеина и положите кусочек карбида кальция. Выделяющийся ацетилен можно поджечь, и он будет гореть коптящим пламенем. Как меняется цвет раствора? Почему?

В лаборатории алкены получают нагреванием спиртов с серной кислотой:



Домашнее задание к семинару

1. Сколько атомов водорода входит в молекулу алкена, содержащего семь атомов углерода? А в молекулу алкина с восемью атомами углерода?
2. Выведите общую формулу для нециклических углеводородов
 - а) с тремя двойными связями;
 - б) одной двойной и одной тройной связью;
 - в) с двумя тройными связями.
3. В молекулах каких веществ все атомы углерода будут лежать в одной плоскости: а) пропен, б) бутен-1, в) бутен-2, г) циклопропан, д) пентен-2, е) бутин-2?
4. В молекулах каких веществ все атомы водорода будут лежать в одной плоскости: а) пропен, б) ацетилен, в) бутен-2, г) циклопропан, д) пентен-2, е) этилен?
5. В молекулах каких веществ все атомы углерода будут лежать на одной прямой? а) ацетилен, б) бутин-2, в) пропен, г) бутин-1, д) этилен.
6. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава C_5H_{10} и назовите эти вещества.
7. Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов состава

C_6H_{10} и назовите эти вещества.

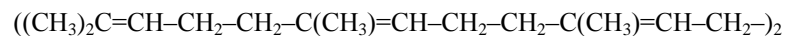
8. Почему у алкинов невозможно существование геометрических изомеров?

9. Нарисуйте структурные формулы веществ: а) 3-метилпентен-1, б) 2,2-диметилгексен-3, в) 2-метил-3-этилпентен-1, г) 2-метилпентадиен-1,3, д) 2,3,4-триметилпентен-2, е) 3-этилпентин-1, ж) 3-метилбутин-1. У каких из этих соединений возможно существование цис-транс-изомеров?

10. Бутен-1 имеет температуру плавления $-185,3^{\circ}C$, а 2-метилпропен $-140,35^{\circ}C$. Почему? Объясните различие в температурах плавления между цис-бутеном-2 ($-138,9^{\circ}C$) и транс-бутеном-2 ($-105,5^{\circ}C$).

11*. Сколько геометрических изомеров есть у а) пентадиена-1,3, б) гексадиена-2,4, в) гептадиена-2,4?

12. Формула сквалена – углеводорода, выделенного из жира акулы –



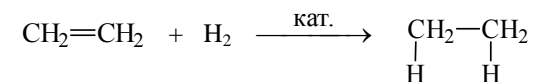
Напишите молекулярную формулу этого углеводорода. Укажите цифрами положения двойных связей, являющихся центрами цис-транс-изомерии.

Свойства непредельных соединений

По своим физическим свойствам алкены и алкины похожи на алканы. Их температуры плавления и кипения растут при увеличении числа атомов углерода в молекуле. Так, этилен, пропилен и бутены при комнатной температуре – газы, так же, как и этин, пропин и бутины. Алкены и алкины, в состав которых входит больше четырех атомов углерода, при комнатной температуре – жидкости, а больше 16 – обычно твердые вещества. Эти соединения бесцветны и очень плохо растворимы в воде. Летучие непредельные соединения, в отличие от алканов, обладают характерным резким запахом.

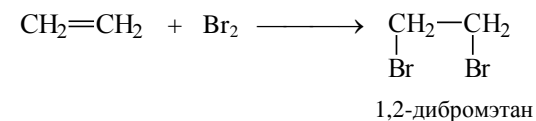
По сравнению с алканами непредельные соединения более химически активны. Если большинство реакций алканов протекают при нагревании или при облучении (т. е. необходима дополнительная энергия), то многие реакции алкенов и алкинов идут при комнатной температуре и в темноте. Наиболее “активной” частью непредельной молекулы является кратная связь, а самой характерной реакцией алканов и алкинов – реакция *присоединения* реагентов по кратной связи.

Так, этилен реагирует с водородом, образуя этан:



Реакция присоединения водорода к двойным связям (гидрирование) используется в пищевой промышленности при получении дешевого заменителя сливочного масла – маргарина. Жиры бывают твердыми (сливочное масло или сало) и жидкими (подсолнечное, оливковое и др. растительные масла). С точки зрения строения молекул жидкие жиры отличаются от твердых только тем, что в их молекулах есть двойные связи между атомами углерода. Поэтому, чтобы получить похожий на сливочное масло твердый жир, технические сорта растительного масла гидрируют.

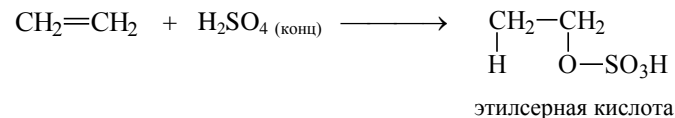
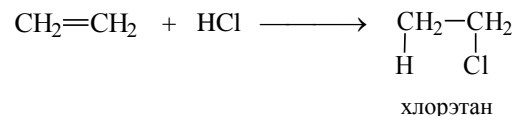
Алкены и алкины легко присоединяют по двойной связи хлор и бром:



Непредельные соединения обесцвечивают раствор брома в воде – бромную воду. Это – качественная реакция на двойную и тройную связи.

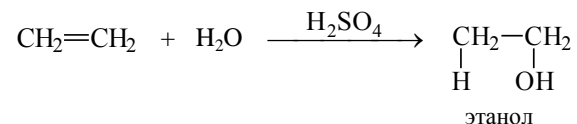
Этилен реагирует с некоторыми кислотами, присоединяя к одному атому

углерода протон, а к другому – кислотный остаток.



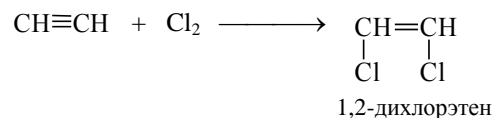
Серная кислота обязательно должна быть концентрированной.

В разбавленной серной кислоте образуется другой продукт – этиловый спирт.

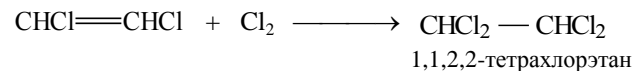


Кислота в этой реакции не расходуется (хотя и принимает участие), то есть она является катализатором присоединения воды к этилену. Реакцию этилена с водой в больших масштабах проводят в промышленности – это один из основных методов получения технического этилового спирта.

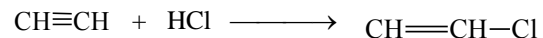
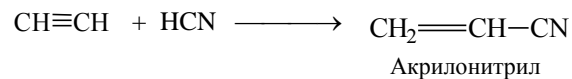
В реакции присоединения алкины вступают так же, как и алкены. Но реакция может проходить в два этапа: на первом присоединяется одна молекула реагента:



Если реагента избыток, то на втором этапе он присоединяется по образовавшейся двойной связи:



Многие соединения с двойной связью в промышленности получают из ацетилена при помощи реакции присоединения. Примеры некоторых реакций:

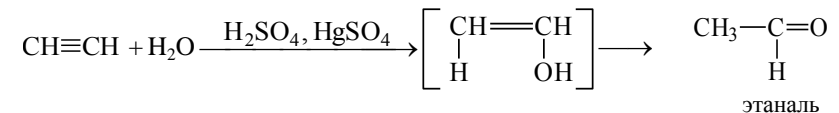


винилхлорид

Образующиеся продукты являются исходными мономерами для получения некоторых широко используемых полимеров:

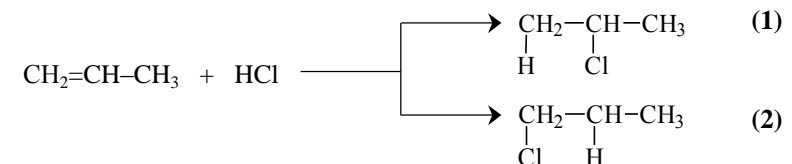
Многие реакции присоединения к тройной связи необходимо проводить в присутствии катализаторов – солей ртути. Если на производстве не уделяется должного внимания очистке сточных вод, то соединения ртути могут загрязнять окружающую среду, а попадая с пищей в организм человека вызывать тяжелую болезнь, которая приводит к расстройству нервной деятельности, и даже к смерти. Впервые она проявилась в городке Минамата на острове Кюсю в Японии в 50-х годах двадцатого века. Заболели этой болезнью люди, которые питались креветками и рыбой, выловленными в заливе, куда завод, производивший винилхлорид, выбрасывал сточные воды.

Реакция ацетилена с водой имеет свои особенности. Вода присоединяется по тройной связи так же, как и по двойной, но при этом получается соединение, в котором группа OH располагается по соседству с двойной связью. Такое вещество очень неустойчиво (поэтому в уравнении реакции оно показано в квадратных скобках) и превращается в продукт с двойной связью между атомами углерода и кислорода – этаналь (уксусный альдегид).



Взаимодействие ацетилена с водой называется реакцией Кучерова, в честь русского ученого М. Г. Кучерова, который ее впервые исследовал.

Рассмотрим подробнее реакцию присоединения к непредельным соединениям. Если хлороводород присоединяется к этилену, то может образоваться единственный продукт – хлорэтан. Но если алкен или алкин несимметричен относительно кратной связи, как, например, пропен, то ситуация усложняется. Хлороводород теоретически может присоединиться к пропену двумя разными способами:



Казалось бы, должна получиться смесь обоих продуктов в равных количествах. Но, как правило, одно из веществ образуется в значительно большем количестве, чем другое. Русский химик В. В. Марковников экспериментально установил закономерность присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам – *правило Марковникова*. Он обнаружил, что процесс в основном протекает по направлению (1). То есть, *атом водорода*

присоединяется к тому атому углерода двойной связи, у которого уже имеется наибольшее число атомов водорода. В молекуле пропена к первому атому углерода присоединено два атома водорода, а ко второму атому углерода – только один. Значит, присоединение пойдет преимущественно по первому атому углерода и основным продуктом будет 2-хлорпропан.

Чтобы это объяснить, рассмотрим механизм реакции присоединения.

Двойная связь образована четырьмя электронами, и электронная плотность между атомами углерода двойной связи больше, чем в других частях молекулы алкена. Поэтому к электронной плотности двойной связи могут притягиваться положительно заряженные частицы. Реакция алкена с хлороводородом начинается с того, что полярная молекула галогеноводорода притягивается положительно заряженной частью, атомом водорода, к двойной связи (см. рис. 8).

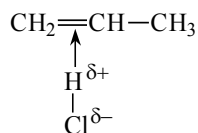
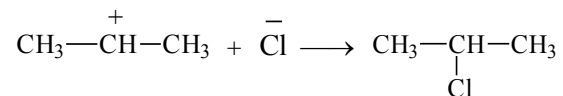


Рис. 8

Затем водород образует связь с одним из атомов углерода. Другой атом углерода при этом приобретает положительный заряд. Образуется положительно заряженная частица – карбокатион. Рядом с карбокатионом остается анион хлора, который быстро образует связь с положительно заряженным атомом углерода:



Сравним два катиона, которые могут образоваться при присоединении иона H к двойной связи:



В катионе (1) положительно заряженный атом углерода с двух сторон окружен CH_3 -группами. Заряженный атом углерода, притягивая электронную плотность этих групп, частично компенсирует свой положительный заряд. У катиона (2), только одна такая группа, поэтому катион (1) более устойчив, чем катион (2), и реакция будет протекать через образование катиона (1), то есть согласно правилу Марковникова.

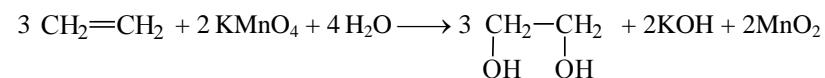
Следует еще раз подчеркнуть, что правило Марковникова – это не закон природы, а закономерность. Известно много примеров, когда оно не выполняется, например, если реакция идет не по ионному, а по радикальному механизму, или если катион, образующийся против правила Марковникова, окажется устойчивее.

Как и все углеводороды, непредельные соединения хорошо горят на воздухе. Но, по сравнению с алканами, они более реакционноспособны, например, легко окисляются кислородом на воздухе даже при комнатной температуре.

Бензин, полученный при крекинге, содержит много непредельных соединений. Продукты окисления, которые возникают при хранении такого бензина, ухудшают его качество и нарушают работу двигателя. Поэтому в бензин, чтобы его можно было хранить, добавляют специальные вещества, замедляющие реакции окисления алкенов.

Алкены и алкины легко окисляются водным раствором перманганата калия KMnO_4 . Обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия – качественная реакция на непредельные соединения. С помощью этой реакции можно проверить, есть ли непредельные соединения в бензине и скипидаре (не забудьте хорошо потрясти пробирку).

Обесцвечивание раствора происходит потому, что Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} и образуется слабоокрашенная соль марганца (II). В нейтральной среде получается коричневый оксид марганца (IV), а по двойной связи органического вещества присоединяются две OH -группы:



Домашнее задание к семинару

1. Напишите уравнения реакций

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| а) этилена с бромом, | е) 3-метилпентена-1 с бромом |
| б) 2-метилпентена-1 с хлором, | ж) бутена-2 с водой |
| в) бутена-2 с хлороводородом, | з) пентена-1 с хлороводородом |
| г) 3,3-диметилпентена-1 с водородом | и) 2-метилбутена-1 с водой |
| д) 4,4-диметилгексина-2 с хлором | к) 3-этилпентена-2 с водой |

2. Этилен пропускали через 400 г бромной воды с массовой долей брома 5% до тех пор, пока она полностью не обесцветилась. Сколько литров этилена (при н. у.) прореагировало?

3. Рассчитайте максимальную массу брома, с которым может прореагировать 2,7 г бутена.

4. 25 л пропина прореагировало при 150°C и атмосферном давлении с 15 л водорода. Какие продукты и в каком объеме образовались в результате реакции?

5. При взаимодействии 11,2 л этилена с хлором выделилось 33,6 литра хлороводорода. Напишите формулу образовавшегося продукта. Сколько литров хлора прореагировало с этиленом?

6. Напишите уравнение реакции бромоводорода с 3,3,3-трифторпропаном. Какой из двух возможных промежуточных катионов будет устойчивее?

7. Напишите уравнение реакции пропина с водой.

8. Теплота сгорания этана 1 561 кДж/моль, а ацетилена – 1 302 кДж/моль. Попробуйте объяснить, почему температура пламени при горении в кислороде у ацетилена выше, чем у этана.

9. В лаборатории стоят две склянки с жидкостями. Известно, что в одной из них гексан, а в другой – гексен-1. Предложите два способа, как отличить эти вещества.

10. Как из карбида кальция получить этан; из метана – хлорэтан; из этилового спирта – дибромэтан? Напишите уравнения реакций.

11. Сколько килограммов ацетилена и хлороводорода необходимо, чтобы образовалось 100 кг винилхлорида? Известно, что выход реакции равен 70 %.

12. Какой минимальный объем бромной воды (плотностью 1 г/мл) с концентрацией брома, равной 5 % необходимо взять, чтобы полностью поглотить этилен, полученный с выходом 75 % при нагревании 9,2 г этилового спирта с серной кислотой?

13. Попробуйте привести примеры нескольких веществ, к которым присоединение HCl может происходить против правила Марковникова.

14. Крокодил Гена с друзьями строили дом. У них была бочка с 50 кг карбида кальция для сварки. Шапокляк решила навредить им и налила в бочку полведра воды (объем ведра 10 л).

1) Сумела ли Шапокляк испортить весь карбид кальция?

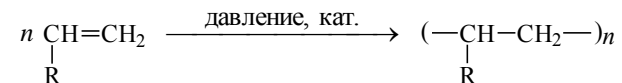
2) Сколько карбида кальция осталось у Гены с Чебурашкой?

3) Сможет ли Шапокляк выкурить сигарету, если бочка стояла в комнате длиной 6 м, шириной 3 м и высотой 2 м, а минимальная взрывоопасная концентрация ацетилена в воздухе три объемных процента.

4) Приведите уравнения всех реакций.

Полимеризация непредельных соединений

Полимеры (высокомолекулярные соединения) очень широко используются в современном обществе. Их получают из веществ, которые в промышленности называют *мономерами*. Очень часто в качестве мономеров используют соединения с двойными или тройными связями. Молекулы непредельных соединений при высоком давлении или наличии катализатора способны реагировать между собой – полимеризоваться:



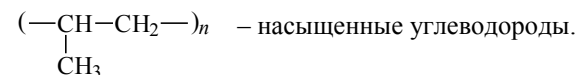
Отсюда видно, что молекула полимера в основном состоит из многократно повторяющихся звеньев. На концах молекулы расположены какие-то другие группы. Это может быть, например, атом водорода или два атома углерода, связанные двойной связью. Какие именно группы атомов находятся на концах, зависит от того, с помощью каких катализаторов проводят полимеризацию. Масса этих концевых групп относительно массы всей молекулы полимера ничтожна, и обычно они очень мало влияют на свойства вещества. Поэтому в формуле полимера их не указывают.

Коэффициент n называют *степенью полимеризации*. Чем больше значение n , тем длиннее молекулы полимера и больше его молекулярная масса.

Не все молекулы полимера имеют одинаковую длину и одинаковую массу, поэтому обычно говорят о *среднем значении n и средней молекулярной массе полимера*. Среднее значение n для разных полимеров изменяется от нескольких сотен до нескольких тысяч.

Один из наиболее распространенных полимерных углеводородов – *полиэтилен* $(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_n$ впервые был получен случайно в 30-х годах XX века. Ученые, изучая влияния высоких давлений на свойства веществ, в том числе на свойства этилена, заметили, что на стенках реактора иногда образуется белый налет эластичного вещества. Для получения полиэтилена таким способом необходимо очень высокое давление (около 150 МПа). Поэтому первые реакторы для получения полиэтилена делали из стволов артиллерийских орудий.

По своей структуре полиэтилен и его ближайший аналог – полипропилен

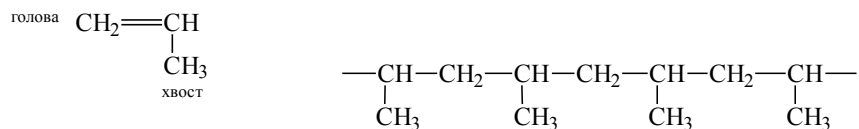


Они легко плавятся, обладают химическими свойствами алканов: горят на воздухе, инертны по отношению к кислотам и щелочам. Поэтому многие химические реактивы, в том числе щелочи, хранят не в стеклянной, а в полиэтиленовой посуде. Полиэтилен и полипропилен используют как упаковочные материалы (различные пакеты, пленки, бутылки), из них готовят трубы, детали машин, тепло- и электроизоляцию, прозрачное покрытие для теплиц и т. д. Полиэтилен и полипропилен ни в чем не растворяются, поэтому их нельзя склеить никаким клеем. Чтобы соединить куски этих материалов, их сплавляют.

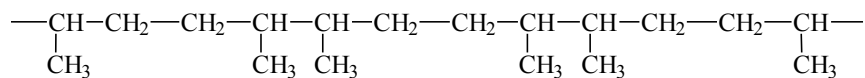
Немецкий химик К. Циглер и итальянец Дж. Натта разработали метод каталитической полимеризации этилена и пропена. Если использовать катализаторы Циглера-Натта, то не нужно проводить полимеризацию при высоких давлениях и температурах. Достижения этих ученых были высоко оценены – в 1963 г. они получили Нобелевскую премию.

В чем основные достоинства каталитического метода получения этих полимеров? Оказывается, механические свойства полимеров, полученных таким методом, отличаются от свойств полимеров высокого давления. Такие материалы эластичнее и в то же время значительно прочнее. Чтобы понять, с чем это связано, рассмотрим строение полипропилена.

Молекула пропена несимметрична, поэтому соединение молекул между собой может происходить двумя способами. Если назвать часть молекулы, которая находится с одной стороны от двойной связи, “головой”, а с другой – “хвостом”, то при полимеризации молекулы могут соединяться между собой *регулярно*: “голова к хвосту” и “голова к голове” (кстати, химики вполне серьезно используют эти названия в научных работах), или *нерегулярно*, случайным образом:



присоединение “голова к хвосту”



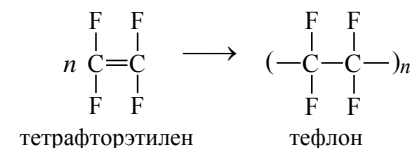
присоединение “голова к голове”

Полимеризация пропена при высоком давлении происходит случайным образом: часть молекул пропена присоединяется по принципу “голова к го-

лове”, а часть – “голова к хвосту”. Такой полимер называют *нерегулярным*. Он обладает сравнительно небольшой прочностью. Каталитическое присоединение позволяет получать *регулярные* полимеры.

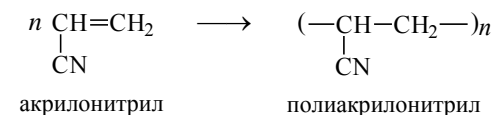
Полиэтилен и полипропилен химически инертны, безвредны для человека, однако имеют один недостаток – начинают размягчаться при нагревании до 80°C. Поэтому будьте осторожны, когда хотите налить в пластиковый стакан горячий чай: если стакан предназначен для *холодных пищевых продуктов*, то он будет испорчен, а кипятком можно ошпариться.

Этого недостатка нет у политетрафторэтилена (*тефлона*)



Этот уникальный по своим свойствам, но сравнительно дорогой полимер способен, не размягчаясь, выдерживать нагревание до 350 – 400°C. Тефлон химически инертен и безвреден. Из него делают детали приборов в химической промышленности, тефлоновые протезы используют в хирургии. В домашнем хозяйстве очень популярна посуда с тефлоновым покрытием – пища к такому покрытию не пригорает, при жарке можно обойтись без масла. Но осторожно – такое антипригарное покрытие легко царапается металлическими предметами, и сковородку можно быстро испортить. Поэтому при приготовлении пищи в посуде с тефлоновым покрытием необходимо пользоваться деревянной лопаточкой.

Из *полиакрилонитрила*, который получают полимеризацией акрилонитрила, изготавливают искусственные волокна.



Из акрила (так чаще называют это волокно) делают искусственный мех.

При полимеризации хлорэтена $\text{CHCl}=\text{CH}_2$, который в промышленности называют винилхлорид, получают дешевый и широко используемый полимер – *поливинилхлорид* $(-\text{CHCl}-\text{CH}_2-)_n$. Его сокращенное название – ПВХ. Его используют для производства разнообразных емкостей, водопроводных труб, грампластинок, всяких пленок, линолеума, “виниловых” моющихся обоев и т. д.

Внимание: Будьте осторожны, если кладете в полимерную посуду или упаковочную пленку продукты питания, используете пластмассовое ведро для питьевой воды, даете пластмассовую игрушку ребенку. На отечественных пластиковых изделиях обычно есть надпись “Для пищевых продуктов” или “Только для непищевых продуктов”. Если на импортных упаковочных материалах нет аналогичной пометки, *лучше не допускать их контакта с продуктами*. Опасен может быть любой непищевой полимер, в том числе и полиэтилен.

Дело в том, что при производстве полимеров могут быть использованы вредные для организма катализаторы. Кроме того, непищевые полимерные материалы обычно содержат небольшие количества вредного для здоровья мономера (например, акрилонитрил – сильно ядовитое вещество, а винилхлорид канцерогенен, он может вызвать рак). Полимеры, предназначенные для пищевых целей, проходят строгую проверку на отсутствие в них ядовитых примесей.

Увлечение при отделке квартир пластиковыми материалами тоже таит в себе опасность. Стены, покрытые красивыми и практичными моющимися обоями, “не дышат”, поэтому спальни следует оклеивать обычными бумажными обоями. А при пожаре полимерные материалы могут нести смертельную опасность: при горении хлорсодержащих пластиков и полиакрилонитрила образуются такие ядовитые газы, как хлороводород HCl , фосген COCl_2 , циановодород HCN и дициан $(\text{CN})_2$. Причина гибели многих людей при пожарах в домах – отравление не угарным газом, а этими продуктами сгорания синтетических материалов.

Конечно, полимерные материалы очень удобны: они легкие, дешевые, гигиеничные. Ничего удивительного, в том, что их популярность в быту высока. Производится огромное количество одноразовой посуды, бутылок, пакетов и т.д. Но, в конце концов, все пластмассовые изделия оказываются на свалках. А это приводит к серьезным экологическим проблемам. Ничего аналогичного пластмассам в природе нет, поэтому микроорганизмы плохо умеют перерабатывать эти вещества. Выброшенная после пикника одноразовая бутылка может пролежать в лесу десятки лет. Поэтому во многих странах начали возвращаться от “гигиеничной” одноразовой упаковки к стеклянным бутылкам, а также собирать пластмассовые отходы, чтобы производить из них новые изделия. Так, например, фирма “Лего” при производстве детских конструкторов использует полиэтилен старых одноразовых бутылок.

Домашнее задание к семинару

1. Как получить полиэтилен: а) из карбида кальция; б) из метана; в) из этилового спирта?

Напишите уравнения реакций.

2. Сколько килограммов поливинилхлорида можно получить из 100 кг винилхлорида, если реакция идет с выходом 85 %?

3. Опанол – полимерное соединение – $(C(CH_3)_2-CH_2-)_n$. Какому классу углеводов он а) изомерен, б) подобен по химическим свойствам? Из какого мономера можно получить опанол?

4. Возможна ли зеркальная или цис-транс изомерия у тефлона? А у фторопласта-3 $(-CF_2-CFCl-)_n$? Чем объясняется устойчивость этих полимеров а) к галогенам, б) к окислителям?

5. Проанализируйте способы переработки полимерного мусора, которые можно было бы использовать в вашем городе, поселке. Как вы думаете, какие достоинства и недостатки у сжигания мусора на мусороперерабатывающем заводе?

Каучук и резина. Агрегатные состояния полимеров. Диены. Синтез каучука

В предыдущем разделе речь шла о синтетических высокомолекулярных веществах, аналогов которых в природе не существует. Однако первые полимеры, которыми стал пользоваться человек, имели природное происхождение. Этот раздел посвящен одному из таких полимеров – каучуку, без которого сложно представить себе современную технику.

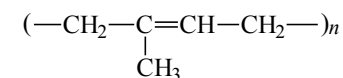
История каучука началась со времен Великих географических открытий. Когда Колумб вернулся в Испанию, он привез из Нового Света множество диких растений. Одной из них был эластичный мяч из “древесной смолы”, который отличался удивительной прыгучестью. Индейцы делали такие мячи из белого сока растения гевея, который темнел и затвердевал на воздухе. Сок этот они называли “каучо” – сок млечного дерева. Кроме эластичных мячей, индейцы делали из каучо непромокаемые ткани, обувь, сосуды для воды.

Новый материал из Южной Америки распространился в Европе лишь в XVIII веке, где ему дали название “резина” (от латинского *resina* – смола). После 1823 г., когда шотландец Ч. Макинтош изобрел способ изготовления непромокаемой ткани, начался настоящий резиновый бум. Плащи из прорезиненной ткани получили название “макинтош”. Примерно в то же время в Америке стала очень популярна неуклюжая индейская резиновая обувь – галоши. Ее носили в дождливую погоду поверх башмаков. Однако у плащей-макинтошей и галош был большой недостаток – зимой они твердели, а летом размягчались и неприятно пахли. Чтобы этого избежать, летом их приходилось прятать в прохладный погреб. А когда в США выдалось жаркое лето, наступил кризис – вся продукция превратилась в мерзко пахнущий кисель. Фирмы по производству резины разорились.

И все бы забыли про макинтоши и галоши, если бы не американец Ч. Гудьир, который искренне верил, что из каучука можно создать хороший материал. Он посвятил этой идее несколько лет и потратил все свои сбережения. Современники смеялись над ним: “Если вы увидите человека в резиновом пальто, резиновых ботинках, резиновом цилиндре и с резиновым кошельком, а в кошельке ни единого цента, то можете не сомневаться – это Гудьир”. Однако Гудьир упорно смешивал каучук со всем подряд: с солью, перцем, песком, маслом и даже с супом и в итоге добился своего. Он обнаружил, что, если добавить в каучук немного серы и погреть, то прочность, твердость, эластичность, тепло- и морозостойкость его улучшаются. Возникает совершенно новый материал, сейчас именно его принято называть *резиной*, а процесс, открытый Ч. Гудьиром, называют *вулканизацией каучука*.

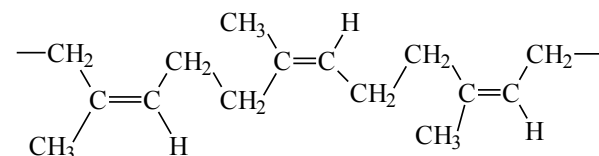
Чтобы понять, в чем причина уникальных свойств каучука и что происходит при его вулканизации, рассмотрим строение этого вещества.

Природный каучук – полимерное соединение со следующей формулой:

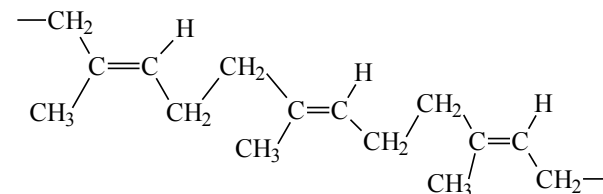


Степень полимеризации природного каучука обычно составляет несколько тысяч. Существует и другой природный полимер, описывающийся такой же формулой, – гуттаперча. Гуттаперча отличается от каучука по своим свойствам, в частности, она обладает намного меньшей эластичностью. Чем же различаются строение каучука и гуттаперчи?

Эти полимеры содержат двойные связи между атомами углерода. В Лекции 11 описан вид изомерии, характерной для соединений с двойными связями – геометрическая (*цис*-*транс*) изомерия. Оказывается, каучук и гуттаперча – геометрические изомеры. Заместители в природном каучуке занимают только *цис*-положения, тогда как гуттаперча – *транс*-изомер:



каучук (*цис*-расположение заместителей относительно цепи)



гуттаперча (*транс*-расположение заместителей относительно цепи)

Различия в пространственном расположении заместителей у каучука и гуттаперчи приводят к тому, что и форма молекул этих веществ тоже различна. Молекулы каучука закручены в клубки. Если ленту из каучука растягивать, деформировать, то молекулярные клубки будут выпрямляться в направлении, в котором приложена сила, и лента будет удлиняться. Однако молекулам каучука энергетически выгоднее находиться в первоначальном состоянии, поэтому, если натяжение прекратить, молекулы опять свернутся в клубки, и размеры ленты станут прежними. Это и есть *эластичность* –

способность к обратимой деформации. Конечно, нельзя увеличивать нагрузку на ленту до бесконечности – рано или поздно деформация будет необратимой: лента порвется.

Молекулы гуттаперчи не закручены в клубки, как каучук. Они вытянуты даже в отсутствие нагрузок. Поэтому гуттаперча обладает намного меньшей эластичностью.

Эластичность – особое свойство некоторых полимеров. Оно характерно для полимеров лишь при определенных значениях температур. При нагревании каучук из эластичного состояния переходит в *вязкотекучее*. Силы взаимодействия между молекулами ослабевают, полимер не сохраняет свою форму. По своему поведению он напоминает очень вязкую жидкость.

Если полимер охладить, то при определенной температуре он переходит в *стеклообразное* состояние, становится похож на твердое тело. Такой полимер не будет легко и обратимо растягиваться, если приложить нагрузку. Он сразу порвется, если нагрузка будет слишком велика. Полимеры в стеклообразном состоянии могут быть хрупкими, их можно сломать или даже разбить. Например, морозной зимой может растрескаться сумка из кожаного материала.

Стеклообразное и вязкотекучее состояния, похожие на твердое и жидкое агрегатные состояния низкомолекулярных веществ, характерны для всех полимеров. Однако не все полимеры могут находиться в эластичном состоянии. Например, поливинилхлорид при нагревании из стеклообразного сразу переходит в вязкотекучее состояние.

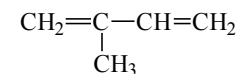
Следует отметить, что для каждого полимера значения температур переходов из одного состояния в другое – величины постоянные, точно так же, как для низкомолекулярных веществ характерны определенные температуры плавления и кипения.

Что же происходит с каучуком при вулканизации? Когда каучук нагревают с серой, макромолекулы каучука “сшиваются” друг с другом серными мостиками. Из отдельных макромолекул каучука образуется единая трехмерная пространственная сетка. Изделие из такого материала – резины прочнее, чем из каучука, и оно сохраняет свою эластичность в более широком интервале температур.

В настоящее время известно много вулканизирующих агентов, однако при производстве резины по-прежнему широко используют серу. Вулканизации обычно подвергают смесь каучука с различными добавками, придающими резине необходимые свойства, и наполнителями, снижающими стоимость резины (сажа, мел). Черный цвет автомобильных покрышек обусловлен тем, что в состав резины, из которой они сделаны, входит сажа.

В начале XX в., когда Г. Форд поставил на поток производство автомобилей, спрос на резину резко увеличился. Стало ясно, что плантации гевеи не смогут обеспечить мировые потребности в каучуке, поэтому химики разных стран занялись созданием синтетического каучука. Впервые в промышленных масштабах его удалось получить в странах, отрезанных от природных источников каучука – в Советском Союзе в 1932 г. и в Германии в 1936 г.

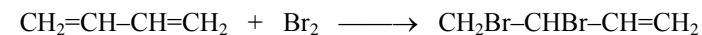
Химикам было известно, что при нагревании без доступа воздуха природный каучук разлагается, образуя 2-метилбутадиен-1,3 (историческое название этого соединения изопрен):



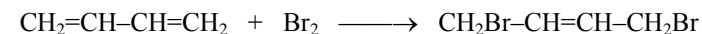
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Данное соединение относится к классу *алкадиенов* (содержит две двойных связи). Для того чтобы разработать метод получения синтетического каучука, необходимо было изучить свойства таких соединений, которые часто называют просто диенами. Соединения с двумя двойными связями, конечно, вступают во все реакции, характерные для алкенов. Однако диены, у которых двойные связи между атомами углерода разделены одной простой связью (так называемые сопряженные диены) имеют и особые, характерные только для этих соединений, свойства.

Рассмотрим реакцию бутадиена-1,3 с бромом. Пусть на 1 моль диена взят 1 моль брома. Казалось бы, при взаимодействии этих веществ должен получиться только 3,4-дибромбутен-1:



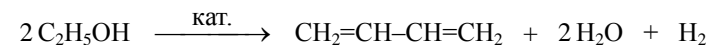
На самом деле образуется смесь продуктов, в которой, кроме продукта этой реакции, присутствует и продукт присоединения брома к первому и четвертому атомам углерода. Двойная связь при этом “перемещается” в середину молекулы:



Таким образом, две двойные связи участвуют в реакции присоединения как единое целое. Реакции такого типа называют реакциями *сопряженного присоединения*.

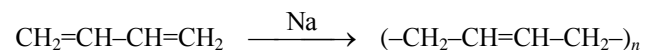
Меняя условия проведения реакций сопряженных диенов (температуру, растворитель, катализатор и т. д.), можно добиться образования продукта только сопряженного или только обычного присоединения.

Чтобы получить каучук из диена, нужно провести полимеризацию по типу сопряженного присоединения. Однако первый каучук получали не из изопрена, а из бутадиена-1,3. Выбор пал на бутадиен-1,3, поскольку был разработан метод получения этого вещества из доступного в то время сырья – этилового спирта:



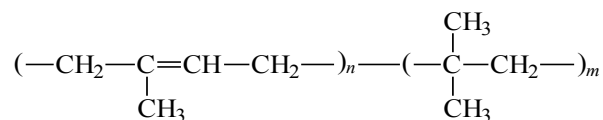
Сейчас бутадиен-1,3 в промышленности получают при каталитическом дегидрировании бутана.

Полимеризацию бутадиена первоначально проводили в присутствии в качестве катализатора металлического натрия. Отсюда и название – натрий-бутадиеновый каучук:



В полученном продукте некоторые фрагменты цепи имели цис-расположение заместителей, другие – транс. Кроме продукта сопряженного присоединения, присутствовал и продукт, полученный в результате обычного присоединения. Поэтому по качеству подобный каучук значительно уступал природному. В настоящее время в промышленности используют такие катализаторы полимеризации, которые позволяют избирательно получать из бутадиена-1,3 и изопрена только продукты сопряженного присоединения с цис-расположением заместителей, схожие по своей структуре с натуральным каучуком. Резину из этих каучуков широко применяют при производстве шин, транспортерных лент, обуви и различных бытовых и медицинских резиновых изделий.

Промышленность выпускает очень много видов синтетического каучука (СК), с различными потребительскими свойствами. Для этого проводят сополимеризацию: диен полимеризуют вместе с каким-либо алкеном. Такой полимер состоит из звеньев двух различных типов. Например, бутилкаучук получают сополимеризацией 2-метилбутадиена-1,3 и 2-метилпропена. Он обладает высокой стойкостью к различным воздействиям, поэтому его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий.



бутилкаучук

Домашнее задание к семинару

1. Девочке зимой купили китайские воздушные шары. Один шар надули в помещении, а другой попытались надуть на улице, на морозе, Второй шар треснул. Почему это произошло? В каком состоянии находился полимер при комнатной температуре и на улице?

2. В каком состоянии находится полимер жевательной резинки при температуре человеческого тела (во рту)? А при комнатной температуре?

3. Директору завода по производству пластмассовой посуды необходимо закупить исходное сырье для производства стаканов для горячих напитков. В каком состоянии должен находиться подходящий для этой цели полимер при комнатной температуре? Оцените температуру перехода этого полимера в другое состояние?

4. Объясните, почему температура перехода в вязкотекучее состояние у каучука ниже, чем у резины, сделанной из того же каучука.

5. Являются ли изомерами диенов соединения, относящиеся к классам алкенов, циклоалканов, алкинов? Напишите общую формулу соединений, относящихся к классу диенов.

6. Напишите структурные формулы всех сопряженных диенов с молекулярной формулой C_6H_{10} .

7. Напишите структурные формулы всех возможных продуктов реакции а) 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) с бромом; б) 3-метилпентадиена-1,3 с хлором; в) 2,3-диметилбутадиена-1,3 с хлороводородом (не забудьте про правило Марковникова); г) 2-метилпентадиена-1,4 с бромом.

8. В 30-е годы XX века бутадиен-1,3 получали в нашей стране из сельскохозяйственного сырья. Из какого сырья получают его сейчас?

Строение и получение ароматических углеводородов (аренов)

Углеводороды класса аренов неопредельны – их общая формула C_nH_{2n-6} , однако по своим свойствам эти вещества очень непохожи на соединения с двойными и тройными связями.

Некоторые арены приятно пахнут. И первыми известными аренами были именно такие углеводороды с хорошим запахом. Поэтому весь класс назвали ароматическими углеводородами, хотя большинство его представителей пахнет достаточно неприятно. Класс аренов и сейчас часто называют ароматическими углеводородами. Ароматическими называют и некоторые другие органические соединения, по определенным свойствам (но не по запаху!) похожие на арены.

Как вы знаете, первый член ряда алканов – метан CH_4 – содержит один атом углерода в молекуле, простейшие представители алкенов – этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 – по два атома углерода. А молекула самого легкого арена – бензола – включает в себя целых шесть атомов углерода. Состав бензола отражает формула C_6H_6 .

По своим физическим свойствам бензол похож на остальные углеводороды – он нерастворим в воде и легче ее. При комнатной температуре бензол – бесцветная прозрачная жидкость со своеобразным запахом. Легко можно получить кристаллический бензол. Для этого достаточно в прохладную погоду вынести склянку с бензолом на улицу – его температура плавления $+5,5^\circ C$. При этом можно не бояться, что склянка, в которой замерзает бензол, лопнет, как случилось бы с водой. Плотность кристаллического бензола больше плотности жидкого, объем твердого бензола будет меньше объема жидкого. Закипает бензол при $+80^\circ C$.

Бензол и многие другие арены токсичны, а некоторые представители этого класса – канцерогенны, то есть могут спровоцировать развитие раковой опухоли у человека. *Работать со всеми аренами нужно только на открытом воздухе, в вытяжном шкафу, или, в крайнем случае, в хорошо проветриваемом помещении.*

Как и все другие жидкие углеводороды, бензол – легко воспламеняющаяся жидкость. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при работе с бензолом и другими жидкими углеводородами необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности – ни в коем случае не допускать, чтобы рядом горел открытый огонь.

Внимание: легко воспламеняющиеся и токсичные жидкости могут входить в состав различных красок, лаков, клеев, использоваться как растворители, поэтому обязательно перед началом работы необходимо ознакомиться с

составом данного препарата и с мерами предосторожности при работе с ним.

Как построена молекула бензола? Первым для бензола предложил структурную формулу в 1865 г. Август Кекуле. Он предположил, что атомы углерода могут замыкаться в цикл. По словам ученого, открытие это он сделал, задремав у камина. Во сне Кекуле видел танцующие атомы. “Длинные цепи очень часто сближались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Одна из змей вцепилась в свой собственный хвост и насмешливо закружилась у меня перед глазами”, – так описывал ученый свой сон. Этот образ помог Кекуле представить строение бензола. Молекула бензола, по его мнению, представляет собой циклическую молекулу с чередующимися двойными и простыми связями (см. рис. 9).

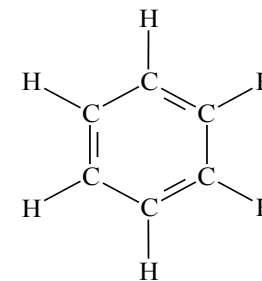


Рис. 9

Кекуле предложил одну из возможных структурных формул, отвечающих составу C_6H_6 . Но изомеров такого состава может быть очень много. Можно изобразить линейные молекулы с двойными и тройными связями, формулы с двумя циклами и даже правильную треугольную призму. Некоторые формулы изомеров бензола приведены на рис. 10. А сколько еще вы сможете написать структурных формул веществ состава C_6H_6 ?

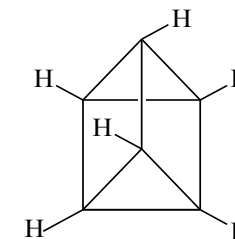
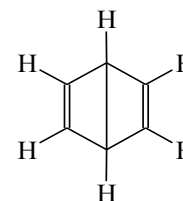
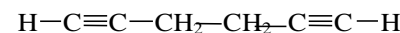


Рис. 10

Какая же из формул отвечает истинному строению бензола? Вопрос это очень непростой, и над ним ломали головы многие ученые. Дело в том, что все возможные структурные формулы включают в себя либо двойные и тройные связи, либо трехчленные циклы. А соединения с кратными связями и трехчленными циклами очень легко вступают в реакции присоединения и окисления. Следовательно, бензол тоже должен был бы проявлять свойства, характерные для непредельных соединений, однако этого не происходит. Бензол не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с раствором перманганата калия, т. е. не вступает в качественные реакции для веществ с кратными связями и малыми циклами.

Окончательно ответить на вопрос о строении бензола удалось лишь с по-

явлением физических методов анализа веществ и квантовомеханических подходов к описанию молекул. Оказалось, что атомы углерода в молекуле бензола составляют плоский правильный шестиугольник. Связи между всеми атомами углерода имеют равную длину – 0,14 нм. Длина углерод-углеродной связи в бензоле больше, чем двойной (0,132 нм), но меньше, чем простой связи (0,154 нм). Значит, в молекуле бензола нет ни двойных, ни простых связей. Как же это представить в виде структурных формул? Для бензола можно изобразить две формулы Кекуле, в которых двойные связи будут соединять разные атомы углерода. Для наглядности представим, что в молекуле постоянно происходит разрыв и образование двойных связей – одна структура все время переходит в другую (рис. 11).

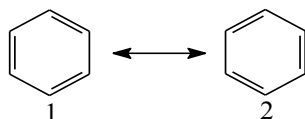


Рис. 11

Строение молекулы отражает сочетание формул 1 и 2, она существует в промежуточном, среднем, состоянии. Шесть электронов образуют одно, общее электронное облако, которое принадлежит всем шести атомам углерода. Такое состояние изображают с помощью одной формулы с пунктирными линиями, обозначающими промежуточные “полуторные” связи (рис. 12).

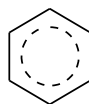


Рис. 12

У данной формулы есть один недостаток – ее неудобно и долго писать. Поэтому для обозначения бензола используют формулу Кекуле с чередующимися простыми и двойными связями, помня при этом, что все связи в молекуле одинаковы. Но удобнее всего применять символическое изображение – шестиугольник с кружком посередине: Для удобства символы атомов углерода в вершинах и соединенных с ними атомов водорода не пишут (см. рис. 13).

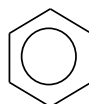
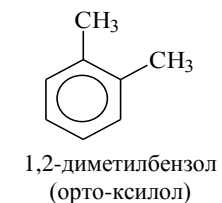
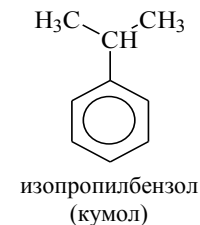
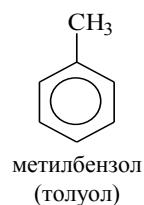


Рис. 13

Шестиугольник правильный, чтобы подчеркнуть, что все связи равноценны, а кружок посередине символизирует единую шестиеlectronную систему молекулы бензола.

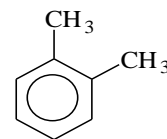
В строении бензольного цикла или, как его чаще называют, бензольного кольца есть еще особенности. Казалось бы, по прочности связь между атомами углерода в цикле тоже должна быть промежуточной между прочностью двойной и простой связи. Но, оказывается, эта связь значительно прочнее. Это связано с тем, что циклическая система, где все атомы связаны общим облаком из шести электронов, очень устойчива. Разрушать систему бензольного кольца энергетически невыгодно, поэтому бензол не вступает во многие реакции, характерные для непредельных соединений. (Подробнее о строении бензола можно узнать из специализированных учебников по органической химии для высшей школы).

Если один или несколько атомов водорода в бензольном цикле заменить углеводородными группами, то получатся соединения ряда бензола – арены. Часто говорят, что арены – это углеводороды, которые содержат бензольное кольцо. Эти вещества обладают сходными с бензолом свойствами. Ниже приведены формулы некоторых представителей аренов.

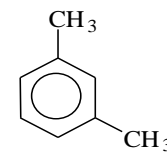


У очень многих представителей аренов есть свои исторические названия. Чтобы составить названия согласно номенклатуре, в качестве главной цепи выбирают бензольное кольцо. Нумерацию начинают с одного из заместителей так, чтобы сумма номеров заместителей была минимальна. Так, номенклатурное название вещества А – метилбензол, Б – изопропилбензол, а В – 1,2-диметилбензол.

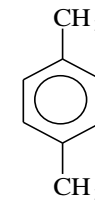
Если соединение содержит два заместителя у бензольного кольца, то располагаться они могут тремя разными способами друг относительно друга. Часто вместо нумерации для 1,2-дизамещенных бензолов используют обозначение *орто*-, для 1,3-замещенных – *мета*-, а для 1,4-замещенных – *пара*-.



1,2-диметилбензол
орто-диметилбензол



1,3-диметилбензол
мета-диметилбензол



1,4-диметилбензол
пара-диметилбензол

Получение аренов исторически связано с промышленным процессом переработки каменного угля. Это горючее ископаемое содержит не только неорганические вещества, но и различные органические соединения. Каменный уголь нагревают без доступа воздуха до 1 000°C. При этом получают смесь летучих веществ и твердый остаток – кокс. Кокс используют для производства чугуна и стали, получения ацетилена и для других целей. Часть летучих веществ при охлаждении конденсируется с образованием аммиачной воды и каменноугольной смолы – жидкой смеси органических веществ, из которой выделяют многие ценные соединения, в том числе и арены. Газообразный продукт называют коксовым газом. Он содержит метан, водород, оксиды углерода, аммиак и арены – бензол и толуол. В прошлом веке коксовый (светильный) газ применяли в газовых лампах для освещения улиц.

Промышленный метод получения аренов из продуктов сухой перегонки

каменного угля – самый старый способ получения аренов – используют и до сих пор. Но потребность химической промышленности в аренах, прежде всего в бензоле и толуоле, так велика, что приходится использовать и другие источники этих соединений. В настоящее время большинство аренов (80 %) получают из нефти. Природное содержание аренов в нефти относительно невелико – 10 – 20 % , поэтому фракции нефтеперегонки подвергают каталитическому риформингу. Алканы при температуре 500°C и повышенном давлении в присутствии платинового катализатора образуют арены и водород (см. лекцию 7).

Из полученных смесей выделяют бензол, толуол и другие ароматические углеводороды.

В природе арены есть не только в нефти и каменном угле. Они присутствуют во многих продуктах животного и растительного происхождения или образуются при их нагревании. Например, толуол был впервые выделен из сосновой смолы. А первым из аренов стал известен бензол – его открыл английский физик и химик М. Фарадей, когда исследовал продукты разложения китового жира.

Когда сжигают нефти, каменном угле и бензин, в атмосферу попадают не только оксиды углерода, вода и сажа, но и углеводороды, в том числе и ароматические. Они наиболее опасны для здоровья человека. В воздухе, загрязненном выхлопными газами, дымом тепловой электростанции или сигаретным дымом, содержатся очень канцерогенные (вызывающие рак) бензпирены.

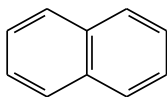


Рис. 14

Бензпирены – это “родственники” хорошо известного людям старшего поколения нафталина. Раньше его широко использовали, как средство против бельевой моли. Нафталин вреден для организма человека, поэтому сейчас его не рекомендуют применять в быту. Молекула нафталина построена из двух бензольных колец с одним общим ребром (рис. 14).

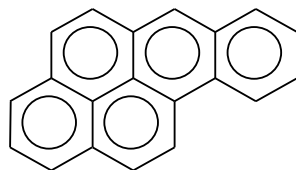


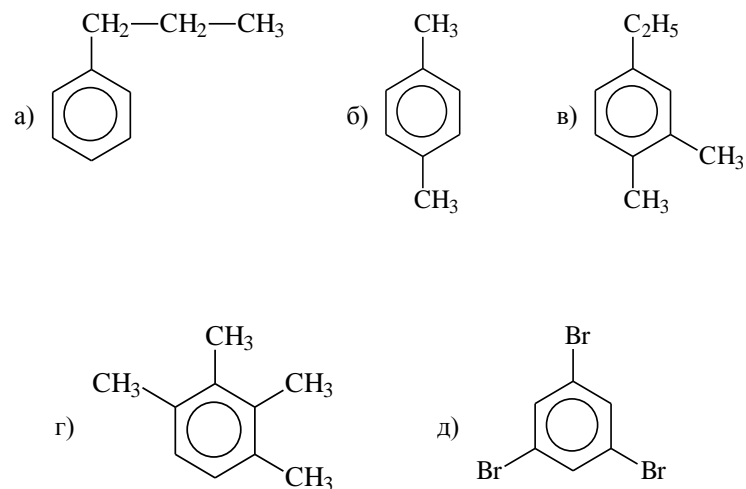
Рис. 15

В молекуле бензпирена ребрами соединены пять бензольных колец. Циклы могут быть связаны друг с другом по-разному, поэтому возможны изомерные бензпирены. Структурная формула одного из наиболее канцерогенных бензпиренов приведена на рис. 15.

Домашнее задание к семинару

1. Напишите молекулярную формулу арена, содержащего а) 8, б) 11 атомов углерода в молекуле.

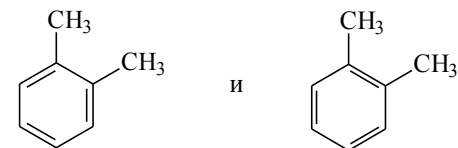
2. Дайте номенклатурные названия веществам:



3. Напишите структурные формулы для следующих соединений: а) 1,3-диметилбензол, б) этилбензол, в) 1-метил-4-пропилбензол, г) 1,2,3-триэтилбензол, д) 1,2,3,4,5,6-гексахлорбензол.

4. Напишите структурные формулы всех изомерных аренов состава C_9H_{12} и назовите их.

5. Объясните, почему не может существовать двух изомерных 1,2-диметилбензолов следующего строения:



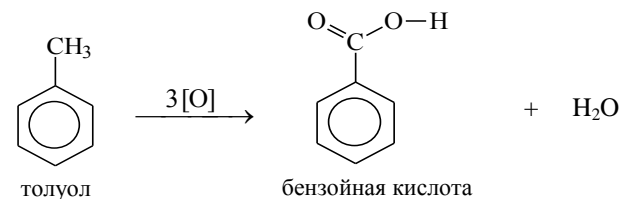
6. В аналитической лаборатории провели анализ распространенного растворителя для лаков и красок. Для этого 4,6 мг вещества сожгли в избытке кислорода. Единственными продуктами реакции были 15,4 мг оксида углерода (IV) и 36 мг воды. Кроме того, было обнаружено, что этот растворитель не обесцвечивает бромную воду, а его молярная масса составляет 92 г/моль. Определите молекулярную и структурную формулу этого вещества и назо-

вите его. Какие меры предосторожности необходимо применять при использовании красок на основе данного растворителя?

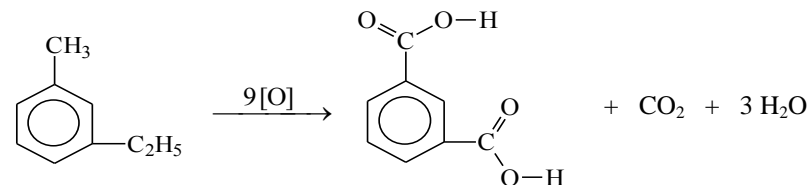
7. Напишите молекулярные формулы нафталина и бензпирена.

Химические свойства аренов

Арены реагируют с кислородом воздуха так же, как и другие углеводороды. Стоит еще раз напомнить, что бензол и толуол (метилбензол) относятся к легко воспламеняющимся жидкостям. Но, в отличие от алканов, пламя у ароматических углеводородов яркое, коптит. Это и не удивительно, ведь содержание углерода в бензоле C_6H_6 значительно больше, чем, например, в гексане C_6H_{14} . При комнатной температуре бензол кислородом воздуха не окисляется. Устойчиво бензольное кольцо и к действию распространенных окислителей. Так, уже упоминалось, что бензол не реагирует с раствором перманганата калия. Эту реакцию можно использовать, чтобы отличить бензол от веществ с двойными и тройными связями. Другие арены, однако, реагируют с подкисленным раствором перманганата калия, но бензольное кольцо в этой реакции остается неизменным. Например, при окислении толуола образуется бензойная кислота:

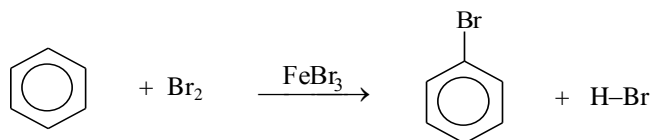


Если заместители в молекуле арена содержали больше одного атома углерода, все равно окисление происходит таким образом, что от каждого углеводородного заместителя остается лишь один атом углерода в виде карбоксильной ($-COOH$) группы:

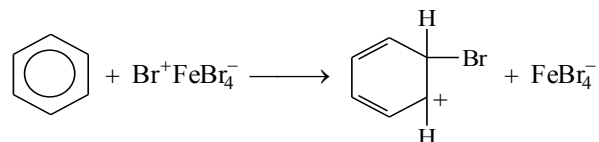


Как уже упоминалось, бензольное кольцо представляет собой энергетически выгодную, устойчивую структуру. Поэтому в большинстве случаев реакций аренов бензольное кольцо сохраняется. Для аренов характерны реакции замещения в бензольном кольце. Так, хотя бензол и не реагирует с бромной водой, но с бромом он все же взаимодействует. Для этой реакции

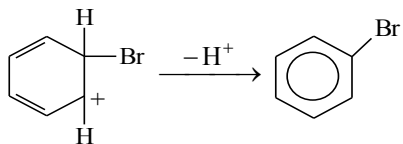
необходим катализатор (бромид железа (III) или алюминия) и недопустимо попадание даже небольших количеств воды. В результате реакции один из атомов водорода в молекуле бензола замещается на атом брома:



Роль катализатора в данной реакции заключается в том, что молекула брома притягивается одним из атомов брома к атому железа. В результате молекула брома поляризуется – пара электронов связи переходит к атому брома, связанному с железом: $\text{Br}^{\delta+}\cdots\text{Br}^{\delta-}\text{FeBr}_3$. Положительно заряженный атом брома притягивается к шестиэлектронному облаку бензольного кольца и разрывает его, образуя ковалентную связь с атомом углерода:

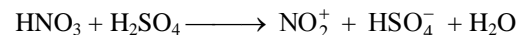


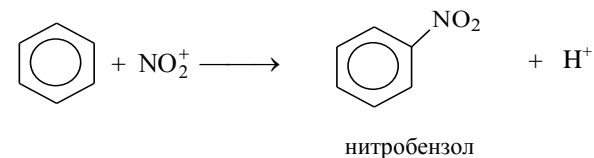
Далее к образовавшемуся катиону мог бы присоединиться анион брома. Однако этого не происходит, поскольку, с одной стороны, отрицательно заряженный бром связан с атомом железа. С другой стороны, восстановление шестиэлектронной системы бензольного кольца энергетически более выгодно, чем присоединение аниона брома. Поэтому, молекула переходит в стабильное состояние, выкинув протон:



Таким образом, реакция замещения в бензольном кольце на самом деле протекает, как реакция присоединения-отщепления и начинается с взаимодействия положительно заряженных частиц с электронами бензольного кольца.

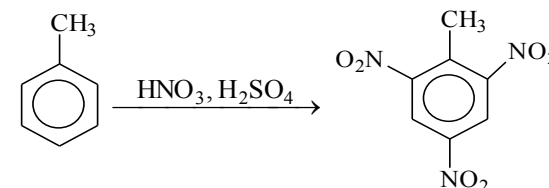
Другим примером замещения в бензольном кольце может служить реакция нитрования. Бензол взаимодействует со смесью концентрированных серной и азотной кислот. В этой смеси в равновесии существует некоторое количество положительно заряженного иона нитрония NO_2^+ , который и вступает во взаимодействие с бензольным кольцом:





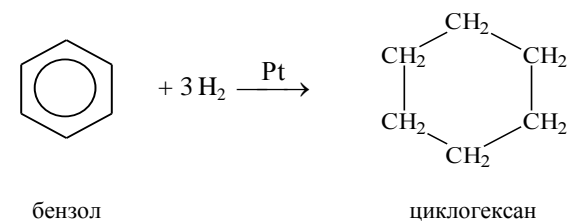
Реакцию нитрования бензола очень широко применяют в промышленности. Нитробензол необходим для получения анилиновых красителей и некоторых лекарственных препаратов.

А вот реакцию нитрования толуола в промышленности проводят, чтобы произошло замещение трех атомов водорода в молекуле. Замещение происходит в орто- и пара- положениях по отношению к метильной группе толуола (узнать, почему замещение протекает именно в этих положениях, вы можете из учебников по органической химии для вузов). В результате образуется, пожалуй, самое знаменитое из органических нитросоединений – 2,4,6-тринитротолуол:



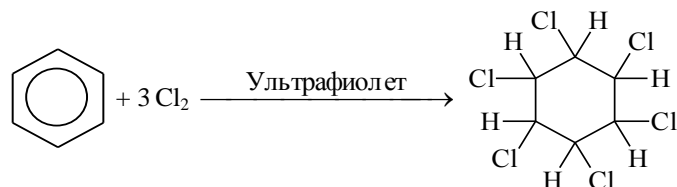
У этого вещества много названий – тротил, тол, ТНТ. Это – одно из наиболее известных взрывчатых веществ. Мощность взрыва обычно измеряют в так называемом тротиловом эквиваленте. Например, для взрыва по мощности равного взрыву атомной бомбы, сброшенной на Хиросиму, нужно было бы 20 000 тонн тротила.

Несмотря на устойчивость бензольного кольца, известно несколько примеров реакций, в которых оно разрушается. Так, молекула бензола в присутствии катализатора (никеля или платины) присоединяет три молекулы водорода, образуя циклогексан:

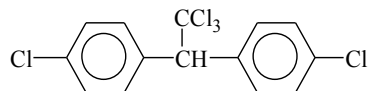


Под действием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет также и хлор. Если растворить хлор в бензоле, в темноте этот раствор может долго существовать без изменений. (А что будет происходить, если к бензольному раствору хлора в темноте добавить хлорид железа?) Если колбу с раствором

хлора в бензоле вынести на солнечный свет, он быстро обесцветится, хлор присоединится к бензолу с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана, известного под названием гексахлоран:



Сравнительно недавно гексахлоран и некоторые другие вещества, молекулы которых содержат атомы хлора в бензольном кольце, широко использовали как инсектициды – препараты для уничтожения насекомых. Самое известное из этих веществ – ДДТ (сокращение от старого названия дихлордифенилтрихлорфенилметан):



За открытие инсектицидных свойств ДДТ П. Мюллер в 1948 году получил Нобелевскую премию. Это вещество спасло миллионы человеческих жизней – с его помощью уничтожали насекомых-переносчиков таких болезней, как малярия, тиф и т. п. ДДТ и другие хлорорганические инсектициды помогли повысить производство сельхозпродуктов, защищая урожай от насекомых-вредителей. Эти вещества убивают большинство насекомых, и в то же время сравнительно малоядовиты для человека и теплокровных животных. Кроме того, они очень устойчивы – попадая в окружающую среду, не разлагаются в течение нескольких десятков лет.

Казалось бы, такая устойчивость инсектицида только на пользу. На обработанном ДДТ болоте малярийные комары не скоро появятся вновь. Но несколько десятилетий использования этих средств привели к тяжелым последствиям для окружающей среды. Дело в том, что хлорорганические инсектициды попадают в водоемы, в Мировой океан и распространяются по всей Земле. ДДТ найден даже в Антарктиде. А эти вещества плохо растворимы в воде, зато хорошо – в жировых тканях животных, где они задерживаются. Поэтому их концентрация в теле рыбы намного больше, чем в воде, в которой она плавает. А в теле водоплавающей птицы, которая эту рыбу ест, может достигать в миллион раз больших концентраций, чем в воде. То есть, хлорорганические инсектициды концентрируются в живых организмах и с пищей могут попадать в организм человека и животных в опасных для здоровья и жизни концентрациях. Поэтому сейчас в большинстве стран запрещено производить и использовать хлорорганические инсектициды. Вместо них применяют часто более ядовитые для человека вещества, но зато они быстро разлагаются в окружающей среде и не могут накапливаться в живых организмах.

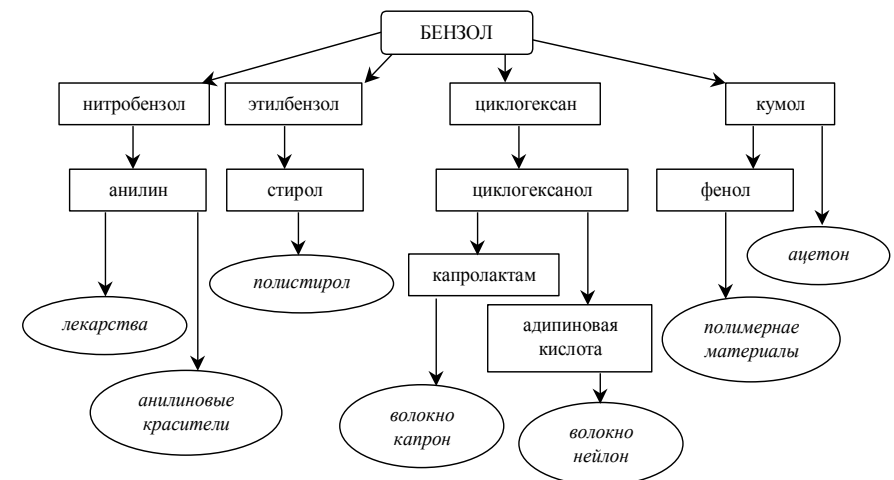
Применение аренов: бензол и толуол широко используют как растворители. Кроме того, в химической промышленности из этих и других аренов синтезируют многие соединения, необходимые для получения лаков, красок, моющих средств, лекарственных препаратов, полимерных материалов, взрывчатых веществ и т. д. Например, из толуола получают взрывчатое вещество тринитротолуол (тротил), заменитель сахара сахарин и т. д. Некоторое количество толуола перерабатывают в бензол. Из бензола в больших количествах получают стирол C_8H_8 , углеводород, молекула которого содержит бензольное кольцо и двойную связь. Стирол используют для производства полимерного материала – полистирола и различных сополимерных каучуков:



Полистирол – бесцветный прозрачный хрупкий материал – применяют для электроизоляции, для изготовления корпусов различных электроприборов, игрушек, пластиковой посуды, ручек и т. д.

Другие области применения бензола приведены ниже:

Некоторые области применения бензола



Некоторые упомянутые процессы подробно будут обсуждены позже, в лекциях, посвященных кислород- и азотсодержащим органическим соединениям.

Домашнее задание к семинару

1. Вещество с молекулярной формулой C_8H_{10} не обесцвечивает бромную воду, но реагирует с подкисленным раствором перманганата калия, причем образуется бензойная кислота. Напишите молекулярную формулу данного вещества и назовите его.

2. В двух колбах бензол смешали с хлором. Одну колбу вынесли на солнечный свет, а в другую добавили хлорид алюминия. В обеих колбах окраска хлора исчезла, но образовались разные продукты реакции. Напишите уравнения этих реакций.

3. Химический завод выпускает 250 т нитробензола в год. Сколько бензола необходимо ежегодно закупать, если выход реакции составляет 75 %?

4. Как вы думаете, какие изменения в окружающей среде произойдут, если инсектицидом с широким средством действия, т. е. ядовитым для всех насекомых, обработать комариное болото?

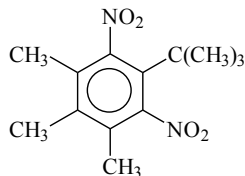
5. В чем польза и вред применения хлорорганических инсектицидов?

6. Как получить а) бензол из гексана, б) толуол из гептана, в) бензойную кислоту из гептана, г) тринитротолуол из гептана, д) бромбензол из гексана. Напишите уравнения реакций.

7. Октан подвергли каталитическому риформингу. Напишите структурные формулы продуктов, которые могли образоваться в этом процессе и назовите их.

8. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства стирола. Будет ли этот углеводород вступать в реакции с бромной водой и водным раствором перманганата калия? Какой продукт получится при взаимодействии стирола с водородом?

9. В парфюмерной промышленности применяют искусственный мускус:



Почему для него не характерны реакции замещения в ароматическом ядре? Что получается при его окислении перманганатом калия? Сколько продуктов может получиться при монохлорировании этого соединения? Нарисуйте их структурные формулы.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 6	
Природные источники и физические свойства углеводородов.....	3
Лекция 7	
Бензины. Детонация. Октановое число. Нефтепереработка.....	9
Лекция 8	
Химические свойства алканов	13
Лекция 9	
Горючие ископаемые. Роль в жизни общества.....	18
Лекция 10	
Циклоалканы	23
Лекция 11	
Алкены и алкины. Названия, изомерия и методы получения	28
Лекция 12	
Свойства непредельных соединений	33
Лекция 13	
Полимеризация непредельных соединений.....	39
Лекция 14	
Каучук и резина. Агрегатные состояния полимеров. Диены. Синтез каучука	44
Лекция 15	
Строение и получение ароматических углеводородов (аренов)	50
Лекция 16	
Химические свойства аренов	57

МЕНДЕЛЕЕВА Екатерина Александровна
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2
Углеводороды

Художественный и технический редактор
И. Н. Коровин

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97

Подписано в печать 24.12.99. Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офс. № 1.
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 4,0. Уч.-изд. л. 4,4.

Школа имени А. Н. Колмогорова
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11
тел. 449-33-64
e-mail: adm@aesc.msu.ru

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7