

Т.В. МИНЧЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЫРЬЯ И ТОВАРОВ

КУРС ЛЕКЦИЙ

Витебск
ВГТУ
2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования "Витебский государственный технологический университет"

Т.В. МИНЧЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЫРЬЯ И ТОВАРОВ

КУРС ЛЕКЦИЙ

Витебск
ВГТУ
2009

УДК 54 : 658. 5
ББК 24

М 62

Рецензенты:

Ф. Ф. Лахвич – зав. кафедрой химии БГПУ им. М. Танка, доцент, к. х. н.
С.В. Натовская – доцент кафедры органической химии ВГМУ, к. х. н.

Рекомендовано в качестве пособия редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 8 от 12.2008.

Минченко, Т. В. Химические основы сырья и товаров : курс лекций /
Т. В. Минченко. – Витебск : УО «ВГТУ», 2009. – 265 с.

ISBN 978-985-481-142-0

В курсе лекций излагаются общие теоретические сведения о структуре, свойствах, способах получения соединений (металлы, неметаллы и полимеры), которые являются сырьём, определяют свойства материалов на их основе и применяются для решения технических задач производства и удовлетворения потребностей людей в товарах.

Курс лекций предназначен для студентов специальности 25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров» и может быть использован студентами других специальностей вузов лёгкой промышленности.

УДК 54 : 658. 5
ББК 24
М 62

ISBN 978-985-481-142-0

© Минченко Т.В., 2009
© УО «ВГТУ», 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Экономический рост народного хозяйства и удовлетворение потребностей людей в товарах широкого потребления самым тесным образом связаны с внедрением достижений химии и химической промышленности во все сферы материального производства. Химические вещества и материалы, химические методы и принципы широко используются в металлургии, в производстве стекла, керамики и строительных материалов, в текстильной и лёгкой промышленности, в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, медицине, спорте и быту.

С глубокой древности в своей практической деятельности человек широко использует природные материалы: металлы, древесину, стекло и керамику. Потребность общества в том или ином материале и его доля в общем объёме производства материалов существенно менялась и продолжает изменяться.

За последние годы в производстве материалов значительно возросла доля синтетических полимерных материалов. Важнейшими из них являются пластмассы, химические волокна, синтетические каучуки, кожзаменители, лаки, краски и др. В отличие от природных материалов их производство намного дешевле, они легко и быстро перерабатываются в изделия, имеют высокую устойчивость к агрессивным средам, низкую плотность, высокую стойкость к истиранию, хорошие диэлектрические и теплоизоляционные свойства, что позволяет широко использовать их в различных отраслях народного хозяйства.

Потребность в новых материалах постоянно растёт во всём мире и вызвана следующими причинами:

- 1) развитием современной техники, требующей создания совершенно новых материалов со специфическими свойствами. Это электроника, информатика, робототехника, ракетостроение, атомная энергетика и др.;
- 2) истощением природных запасов и повышением стоимости сырья (нефти, природного газа, каменного угля, металлических руд и др.);
- 3) внедрением новых технологических процессов с использованием сверхвысоких и сверхнизких температур и давления, облучения, плазмы, биологических ферментов и др.;
- 4) значительным усилением требований к охране окружающей среды, что в ряде случаев связано с заменой технологических процессов и их удорожанием.

Таким образом, научно-технический прогресс определяет саму потребность в том или ином материале. А синтез новых веществ и материалов, необходимых для решения технических задач будущего, разработка и создание новых источников энергии, охрана окружающей среды и удовлетворение потребностей людей в пище, одежде, жилье и т.д., являются актуальными проблемами современной химии. Только на основе научных исследований и технических достижений можно разработать высокоэффективные

технологические процессы получения химических веществ с заданными свойствами и внедрить их в народное хозяйство.

Для изготовления товаров народного потребления (одежды, обуви, тканей, трикотажа, хозяйственных товаров, товаров культурно-бытового назначения и др.) применяются различные материалы, полученные из химических соединений природного и синтетического происхождения. От свойств этих материалов и технологии производственных процессов зависят внешний вид, гигиенические и другие потребительские свойства товаров, их конкурентоспособность на рынке и экономические показатели производства. Поэтому излагаемый материал учебного пособия содержит необходимые химические знания о веществах и материалах, которые используются для производства непродовольственных товаров и определяют их свойства.

Целью изучения дисциплины «Химические основы сырья и товаров» является формирование знаний о строении, свойствах, способах получения металлических, неметаллических и полимерных веществ, составляющих основу и определяющих свойства различных материалов и их практическую значимость. Изложенный в учебном пособии материал позволяет устанавливать и сопоставлять зависимость между структурой вещества и его свойствами, а также даёт представления об основах синтеза новых веществ и материалов с заданными свойствами. Эти знания послужат базой для изучения дисциплины «Товароведение промышленных товаров» и помогут специалисту в решении экологических проблем, связанных с горючестью материалов, их старением, загрязнением окружающей среды и утилизацией отходов.

ВВЕДЕНИЕ

1. Основные понятия

Химия - наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Под *веществом* следует понимать вид материи, который характеризуется массой покоя ($m=0$). Поскольку это понятие охватывает только химическую форму материи, то с этой точки зрения, **вещество** – определённая совокупность атомных и молекулярных частиц, их ассоциатов и агрегатов, находящихся в любом из трёх агрегатных состояний.

Вещества могут быть простыми и сложными.

Простые вещества – это вещества, состоящие из атомов одного и того же химического элемента (H_2 , O_2 , C, S, Fe, Cu).

Сложные вещества (химические соединения) образованы атомами разных химических элементов (HCl , H_2O , CO_2 , SO_3 , $FeSO_4$).

Наряду с химическими соединениями существуют **смеси**, которые, как и химические соединения, состоят из атомов разного вида. Основное отличие смесей от химических соединений того же состава заключается в том, что состав смесей непостоянный и может изменяться в широких пределах. Например, воздух состоит из молекул азота, кислорода и других веществ.

Понятие «материал» неоднозначно:

1. **Материал** – вещество, характеризующееся совокупностью свойств, представляющих то или иное его практическое назначение.

2. **Материалы** – вещества, полученные из сырья и служащие исходными для производства продукции, или являющиеся вспомогательными для проведения технологических процессов.

Сырьё (или сырые материалы) – материал, предназначенный для дальнейшей промышленной обработки.

Любое производство начинается с переработки сырья, которое по происхождению может быть минеральным, растительным и животным. Минеральное сырьё включает неживые природные органические и неорганические вещества. К ним относятся твёрдые полезные ископаемые (руды, горные породы или минералы), ископаемое топливо (природный газ, нефть, бурый и каменный уголь), а также вода и газы атмосферы.

В зависимости от количества затраченного труда и функции сырья в производственном процессе различают:

первичное сырьё – исходный материал, являющийся начальным в производственном процессе, на который впервые затрачен труд;

вторичное сырьё – отходы производства, физически или морально устаревшие предметы, подлежащие переработке;

полуфабрикат – продукт переработки материалов, который должен пройти одну или несколько стадий обработки, прежде чем стать изделием, годным для потребления. Готовая продукция одного производства может служить полуфабрикатом для другого.

Отбросы – остаток производства, не подлежащий переработке.

Последовательность производственных операций, позволяющих превратить сырьё в массовый целевой продукт (продукцию) при минимальных затратах ресурсов труда, сырья, энергии и минимальном ущербе для человека и окружающей природной среды называют технологией.

Следовательно, *продукция* есть результат человеческой деятельности, и предназначается для удовлетворения его потребностей. Если продукция, является объектом купли-продажи, то она становится *товаром*.

2. Минеральные ресурсы

Первоисточником, исходной основой человеческой цивилизации на всех фазах её развития являются минеральные ресурсы.

Минеральные ресурсы – это все полезные вещества, встречающиеся в природе, независимо от того являются они неорганическими или органическими. Они являются запасами сырья и энергии.

Различают возобновляемые и невозобновляемые минеральные ресурсы.

Возобновляемыми называют ресурсы, которые образуются в природе под действием солнечного тепла и света и постоянно пополняются. К ним относятся дождевая вода, энергия ветра, пища, хлопок, лён, шерсть и шёлк, древесина, животные.

Невозобновляемыми ресурсами называют ресурсы, которые образуются в земной коре в результате геохимических процессов и настолько медленно, что для практических целей они являются невозобновляемыми. К ним относятся уголь, нефть, природный газ, поваренная соль, апатит, фосфорит, гипс, известняк, песок, медь, железо, уран, золото и др. металлы.

Минеральные ресурсы, используемые в природном виде или после их переработки на различных производствах, называют полезными ископаемыми. Полезные ископаемые бывают твёрдыми, жидкими и газообразными. Различают *неметаллические полезные ископаемые* (apatит, фосфорит, гипс, известняк, песок и др.); *металлические руды* (руды железа, марганца, меди и др.) и *горючие полезные ископаемые* (нефть, каменный и бурый уголь, природный газ, сланцы и др.). Горючие полезные ископаемые называют иногда *органическими*, так как они имеют органическую природу. В последнее время их всё чаще используют не в качестве топлива, а как сырьё для химической промышленности.

Любой минеральный ресурс, пока он находится в недрах Земли и его месторасположение, количество, свойства, методы добычи и их стоимость заранее неизвестны, называют *потенциальным ресурсом*. Выявленные месторождения полезных ископаемых и извлекаемые в текущий период обычно называют *запасами или рудой*.

Потенциальные ресурсы являются продуктом природных процессов, происходивших в прошлом, а рудами или запасами они могут стать только в

том случае, если современный уровень науки и техники позволит изыскать способ их выгодной эксплуатации. Поэтому потенциальные ресурсы имеют большое значение, так как в будущем они могут стать рудами, и их можно будет использовать.

Нахождение минеральных ресурсов в природе

Минеральные ресурсы находятся в атмосфере и океанах, высоко в горах и породах морского дна, т.е. во всех доступных районах Земли. Однако распределены они крайне неравномерно и различаются по виду и количеству.

Земля имеет массу $6 \cdot 10^{21}$ т и состоит из 90 различных химических элементов. В центре Земли находится *металлическое ядро*, состоящее преимущественно из железа и никеля. Ядро окружено *мантией* плотных горных пород, богатых магнием и железом. Ядро и мантия вместе составляют более 99,6% общей массы Земли. Над мантией располагается *кора*, которая составляет 0,375% земной массы. Она состоит из двух частей: *континентальной*, выступающей над уровнем океана, и *океанической*, что лежит под ним. Континентальная часть включает четыре зоны: земную кору, гидросферу, биосферу и газообразную атмосферу. Именно из этих четырёх внешних зон Земли мы получаем ресурсы и должны учитывать их возможное будущее. Мантия и ядро недостижимы для разработок, поэтому не могут всерьёз рассматриваться даже в качестве потенциальных источников ресурсов.

Большая часть минеральных ресурсов извлекается из *земной коры*. Она имеет толщину 16 км и построена из минералов горных пород. Например, горная порода известняк состоит главным образом из кальцита (минерала с химической формулой CaCO_3). Гранит состоит из трёх минералов: полевого шпата KAlSi_3O_8 , мусковита $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и кварца SiO_2 . Уголь – это горная порода, состоящая из твёрдого органического вещества.

Химические элементы распределены в земной коре неравномерно. На долю 8 элементов (кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний) приходится почти 98,6% её массы и только 1,4% - на долю остальных элементов, которые представлены в малых и очень малых количествах. Однако, даже те из них, которые встречаются в малых количествах, иногда являются жизненно важными ресурсами для современной промышленности.

Гидросфера включает общую массу воды на поверхности Земли и около неё (вода океанов, рек, озёр, почв и содержащаяся в трещинах горных пород). Океаны содержат растворимые вещества, вынесенных из горных пород и почв континентов, а также содержащиеся в газах подводных вулканов. Солёность морской воды в настоящее время составляет 3,5%; это означает, что в каждом кубическом километре морской воды растворено $36 \cdot 10^6$ т твёрдых веществ. Самыми распространёнными являются натрий и хлор, образующие обычную соль, а также магний, сера, кальций и калий. Они составляют 99,5% всех

растворённых веществ. В небольших количествах в морской воде содержатся соли цинка, меди, олова, серебра, золота и др. элементов. Несмотря на то, что в морской воде содержатся все элементы, из которых состоят горные породы, добываться с экономической выгодой в больших количествах могут только натрий и хлор (извлекаемые в виде поваренной соли), магний и бром. Поэтому морские ресурсы этих элементов отнесены к запасам. Эти запасы огромны и могут удовлетворить все потребности в будущем. Другие элементы, содержащиеся в морской воде в малых количествах, отнесены к потенциальным ресурсам, так как процесс извлечения их сегодня является дорогостоящим.

Атмосфера – внешняя газообразная оболочка Земли. 99,9% её объёма составляют три газа – азот, кислород, аргон. На долю азота приходится 78,09%, кислорода – 20,95%, аргона – 0,95% и 0,03% содержится углекислого газа. Азот является необходимым компонентом удобрений и извлекается из атмосферы. Кислород и аргон наряду с редкими газами – неоном, ксеноном и криптоном извлекаются также из атмосферы, но в сравнительно меньших количествах. Их количества, которые мы используем, настолько малы, что это заметно не сказывается на общем составе атмосферы.

Биосферу составляет вся живая материя.

Океаническая часть коры довольно сложна для изучения, имеет менее изменчивый состав, чем континентальная кора, и не содержит большого разнообразия минеральных ресурсов. Она состоит из минералов, богатых кальцием, магнием, железом, алюминием и кремнием, которые образовались при остывании лав, излившихся на морское дно и образовавших горные породы, называемые базальтами.

Все месторождения, находящиеся в земной коре, сформировались в результате геохимических процессов, которым подвержены все зоны Земли. Заметное влияние на геохимические процессы оказывает человечество.

Под воздействием антропогенных факторов (химическая, газовая, нефтехимическая, металлургическая, горнодобывающая, целлюлозно-бумажная промышленность, сельское хозяйство и т.д.) происходит разрушение практически всех составляющих биосферы: атмосферы, почвы, животного и растительного мира, Мирового океана и т.д.

В результате выбросов в атмосферу углекислого газа, метана, оксидов азота и т.д. изменяется состав атмосферы, что приводит к парниковому эффекту. Тепловое излучение, испускаемое Землёй, задерживается и происходит повышение температуры воздуха, что приводит к изменению климата на планете. Под действием антропогенных загрязнителей (оксиды азота, фреоны и др.) может необратимо разрушаться озон, пропуская на поверхность губительную ультрафиолетовую радиацию. Кислотные осадки оказывают вредное влияние, как на растительный, так и на животный мир. Процесс закисления почв снижает скорость разложения органических остатков и уменьшает интенсивность круговорота органических веществ.

Наблюдаются сильные загрязнения Мирового океана. Ежегодно в него сбрасывают миллиарды тонн различных отходов. В результате всё большие

участки океана становятся безжизненными. Если подобные изменения будут продолжаться, это может привести к глобальному загрязнению окружающей среды и необратимому изменению природных зон Земли.

Пути поиска новых резервов сырья

Природные ресурсы необходимы каждому живому существу. Без непрерывного снабжения природными ресурсами цивилизованное общество развиваться не может.

Проблема обеспеченности минеральными ресурсами остро стоит во всём мире и это связано со многими причинами:

1) минеральные ресурсы размещены крайне неравномерно и условия их залегания весьма разнообразны, отсюда резко разнятся и затраты на их разведку и добычу;

2) неодинаково и качество природного сырья, поэтому различна денежная ценность извлекаемых компонентов;

3) уровень техники и технологических процессов на различных месторождениях сильно различаются и зависят от развития научно-технического прогресса.

Практический интерес имеют, прежде всего, экономически эффективные минеральные ресурсы.

Экономическая эффективность минеральных ресурсов определяется сопоставлением затрат и ценности получаемых из них конечных продуктов. Поэтому в первую очередь разрабатываются экономически эффективные месторождения наиболее богатые, удобно расположенные и технически доступные.

Из истории известно, что империи процветали благодаря захваченным, легко добываемым минеральным ресурсам и погибали с их истощением.

Быстрое исчерпание минеральных ресурсов становится серьёзным испытанием для экономики многих стран мира. Потребность в сырье очень быстро повышается не только в развивающихся, но и в промышленно развитых странах, а темпы добычи постепенно уменьшаются, усложняются условия эксплуатации месторождений, что требует непрерывно возрастающих затрат. Некоторые промышленно развитые страны всё больше попадают в зависимость от ресурсов сырья слаборазвитых стран. Это приводит либо к международному сотрудничеству, либо к возникновению политических проблем.

В условиях возрастающего спроса на сырьё необходимо постоянно проводить поиск новых его резервов. Эта работа должна осуществляться в двух направлениях:

- разведке новых ресурсов;
- технологической разработке более полного и эффективного вовлечения месторождений, ранее считавшихся нерентабельными.

Наиболее подходящими являются следующие пути:

- 1) разработка незатронутых до сих пор участков земной коры, включая сырьё, содержащееся в морской воде, атмосфере и биосфере;
- 2) переход к эксплуатации более бедных месторождений;
- 3) замена дефицитного сырья (нефти и газа) на альтернативные материалы (уголь, древесина);
- 4) разработка новых технологий, способных работать на новом сырьё или с меньшими затратами ресурсов;
- 5) разработка новых эффективных методов многократного использования сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов.

Таким образом, в действительности уменьшаются быстрыми темпами не природные ресурсы вообще, а только та их часть, которая вводится в экономический оборот на современном уровне развития.

3. Классификация материалов

Материалы классифицируются по различным признакам. Например, по химическому составу, структуре, свойствам и областям применения.

По химическому составу материалы разделяют на три большие группы:

- *металлические* (металлы и сплавы);
- *неметаллические* (неорганические и органические);
- *полимерные* (природные и синтетические).

Металлические материалы обладают сочетанием высоких механических и технологических свойств. Они отличаются большой прочностью, упругостью, пластичностью и твёрдостью. Их можно сваривать, обрабатывать режущими инструментами, ковать, прокатывать и т.д. Поэтому их применяют во всех отраслях народного хозяйства. Это машины, станки, аппаратура, детали и инструменты, изделия бытового назначения, строительные, сельскохозяйственные и др. предметы, без которых невозможно организовать ни одно производство.

Неметаллические материалы более устойчивы в агрессивных средах, имеют низкую плотность, хорошие диэлектрические и теплоизоляционные свойства и др.

Неметаллические материалы подразделяются на две группы: *неорганические и органические*.

К неметаллическим *неорганическим материалам* относят: керамику, фарфор, стекло, силикатные цементы и бетоны, графит, алмаз и другие углеродсодержащие соединения не являющиеся органическими. Они находят широкое применение в технике, строительстве и быту.

Органические материалы могут быть природными и синтетическими. К ним относятся углеводороды и их производные. В основном их используют в качестве топлива (нефть, газ), как сырьё для синтеза органических веществ и

материалов, используемых человеком (лекарства, витамины, красители, моющие средства, полимеры и др.).

Полимерными материалами называются одно- или многокомпонентные системы, основу которых (матрицу) составляют высокомолекулярные соединения или полимеры. Полимерные материалы могут быть природными (шерсть, натуральный шёлк, хлопок, лён, натуральный каучук, натуральная кожа и мех), искусственными, полученными из природных высокомолекулярных соединений, и синтетическими, синтезируемые реакциями полимеризации и поликонденсации. Синтетические полимерные материалы по использованию делятся на:

- пластические массы (пластики);
- эластомеры (каучуки и резины);
- химические волокна и плёнки;
- полимерные покрытия (лаки, эмали), клей и герметики.

Возможности широкого регулирования состава и структуры полимеров обуславливает многовариантность их свойств и разнообразное применение в народном хозяйстве.

Часть I. МАТЕРИАЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Глава 1

МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

1.1. Положение металлов в периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева и электронное строение атомов

В настоящее время известно более 110 химических элементов и более 80 из них являются металлами. Если в периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева провести диагональ от элемента бора В (порядковый номер 5) до элемента астата At (порядковый номер 85), то слева от этой диагонали все элементы являются металлами, а справа от неё элементы побочных подгрупп являются металлами, а элементы главных подгрупп – неметаллами. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Al, Ti, Ga, Ge, As, Nb, Sb, Te) обладают амфотерными свойствами: в некоторых соединениях проявляют металлические свойства; в других – неметаллические.

Каждый элемент в периодической системе имеет свой порядковый номер, который служит его главной характеристикой и определяет заряд ядра и число электронов в нейтральном атоме.

Строение атомов

Атомы имеют сложное строение. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома (радиус атома водорода 0,046 нм, а радиус протона – ядра атома водорода – $6,5 \cdot 10^{-7}$ нм). Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна 1/1836 а.е.м.).

Ядра атомов состоят из *протонов* и *нейтронов* (общее название – *нуклоны*). *Протон* (${}_1p$) – это положительно заряженная частица, заряд которой в условных единицах равен +1. *Нейтрон* (${}_0n$) – нейтральная частица, заряд которой равен 0. Поэтому *заряд ядра* равен числу протонов, а число протонов в ядре равно порядковому номеру. Сумма чисел протонов (Z) и нейтронов (N) соответствует его *массовому числу* (A) или массе атома.

$$A = Z + N$$

Вид атомов (нуклидов) с одинаковым зарядом ядер (Z) называется химическим элементом.

Атомы одного элемента, которые имеют разные массовые числа (A), называются изотопами.

Атомы изотопов одного элемента имеют одинаковое число протонов (Z) и отличаются друг от друга числом нейтронов (N).

Относительные атомные массы элементов представляют собой усреднённые значения из относительных масс изотопов, составляющих естественную природную смесь.

Вокруг ядра движутся электроны. Электроны (e^-) это отрицательно заряженные частицы, заряд которых в условных единицах равен -1 . Так как любой атом является электронейтральной частицей, следовательно, число электронов равно числу протонов и также равно порядковому номеру.

Совокупность всех электронов в данном атоме называется электронной оболочкой атома.

Самой характерной особенностью электронов является двойственность их поведения. При движении вокруг ядра они могут одновременно проявлять как свойства частиц, так и свойства волн. Подобно частице электроны обладают определённой массой и зарядом. Движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части около ядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова.

Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона наибольшая (равна 90%) называют атомной орбиталью.

Каждый электрон в атоме занимает определённую орбиталь и образует электронное облако, которое является совокупностью различных положений быстродвижущегося электрона.

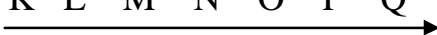
Состояния электронов в атоме определяется четырьмя энергетическими параметрами – квантовыми числами.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра (размер орбитали). Оно принимает значения целых чисел от 1 до ∞ (бесконечности) и равно номеру периода.

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots \infty$$

Совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа, называют энергетическим уровнем. Энергетические уровни обозначаются большими буквами латинского алфавита.

Значение n :	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня:	K	L	M	N	O	P	Q



Энергия и размер орбиталей увеличиваются

Совокупность электронов, которые находятся на одном энергетическом уровне, - это электронный слой. Электроны одного энергетического уровня могут отличаться формой атомной орбитали (электронного облака).

Форму атомной орбитали определяет побочное (орбитальное) квантовое число l . Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l = 0, 1, \dots, n-1$) (табл. 1).

Связь между главными и побочными квантовыми числами

Уровень	Главное квантовое число n	Значение побочного квантового числа l
K	1	0
L	2	0, 1
M	3	0, 1, 2
N	4	0, 1, 2, 3

Орбитали, для которых $l = 0$, имеют сферическую форму (форму шара), называются s-орбиталями. Значению $l = 1$ соответствуют орбитали, имеющие форму гантели (объёмной восьмёрки), и называются p-орбиталями. Ещё более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям l , равным 2, 3, 4 (d-, f-, g-орбитали).

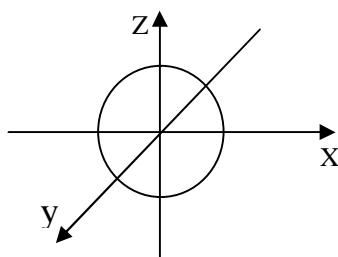
Энергии орбиталей (E), которые находятся на одном энергетическом уровне, но имеют различную форму, неодинаковы: $E_s < E_p < E_d < E_f < E_g$. Поэтому энергетические уровни состоят из энергетических подуровней. Совокупность орбиталей, которые находятся на одном энергетическом уровне, и имеют одинаковую форму называют энергетическим подуровнем (s-подуровень, p-подуровень и т.д.).

Орбитали одного энергетического подуровня отличаются направлением (ориентацией) в пространстве.

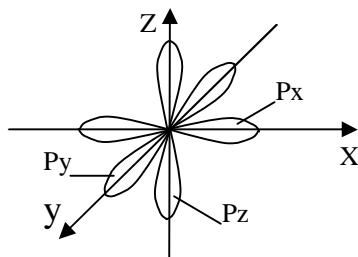
Направление орбиталей (электронных облаков) в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля характеризует магнитное квантовое число m .

Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом и изменяется от $+l$ до $-l$, включая 0. Число возможных значений магнитного квантового числа при заданном l равно: $m = 2l + 1$. Число значений ml определяет число орбиталей на подуровне.

Например, если $l = 0$, то $ml = 0$ и s-орбиталь имеет только одно пространственное расположение:



Если $l = 1$, то ml имеет 3 значения ($2 \cdot 1 + 1 = 3$): $-1, 0, +1$. Следовательно р-подуровень имеет 3 орбитали :



d-подуровень имеет $l = 2$, $\rightarrow ml = -2, -1, 0, +1, +2 \rightarrow 5$ орбиталей и т.д.

Графически любая орбиталь изображается в виде клетки \square квантовой ячейки: s-подуровень \square ; р-подуровень $\square\square\square$; d-подуровень $\square\square\square\square$; f-подуровень $\square\square\square\square\square$.

Общее число орбиталей на энергетическом уровне равно: $N_{\text{орб.}} = n^2$. Первый энергетический уровень (уровень K) имеет одну орбиталь (s), второй (уровень L) – 4 орбитали (одну s и три p), третий (уровень M) – 9 орбиталей (одну s, три p и пять d) и т.д.

Электрон характеризуется ещё одним квантовым числом, которое называется спиновым.

Спиновое квантовое число характеризует вращение электрона вокруг своей оси в двух противоположных направлениях и может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Электрон со спином $+1/2$ изображают \uparrow , а со спином $-1/2$ - \downarrow .

Согласно **принципу Паули** в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел. Поэтому на одной орбитали может быть не более двух электронов, имеющих одинаковый набор квантовых чисел (n, l, m_l), но они должны отличаться спиновым квантовым числом m_s . Два электрона, которые находятся на одной орбитали, называются спаренными (или не поделенной электронной парой) и изображаются $\uparrow\downarrow$.

Общее число электронов (N) на энергетическом уровне определяется по формуле: $N_n = 2n^2$, а на энергетическом подуровне – по формуле: $N_l = 2(2l + 1)$. Следовательно, на первом энергетическом уровне ($n=1$) может находиться не более 2 электронов, на втором ($n=2$) – не более 8, на третьем ($n=3$) – не более 18, на четвёртом – не более 32. На s-энергетическом подуровне ($l=0$) может находиться не более 2 электронов, на p-подуровне ($l=1$) – не более 6, на d-подуровне ($l=2$) – не более 10, а на f- подуровне ($l=3$) – не более 14 электронов.

Порядок заполнения орбиталей электронами

Устойчивому (не возбуждённому) состоянию атома соответствует такое распределение электронов по атомным орбиталям, при котором энергия атома минимальна. Поэтому атомные орбитали заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий (при этом не должен нарушаться принцип Паули) и подчиняются следующим закономерностям:

1. Правило Хунда – орбитали в данном подуровне заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами (каждый электрон располагается в отдельной квантовой ячейке в виде неспаренного электрона), а затем по второму электрону с противоположными спинами. При таком распределении электронов абсолютное значение суммарного спина атома максимально, а при любом другом размещении электронов атом будет находиться в возбуждённом состоянии, т.е. будет характеризоваться более высокой энергией.

Например, распределение трёх электронов на p-подуровне можно изобразить следующим образом: 1) $\uparrow\uparrow\uparrow$ и 2) $\uparrow\downarrow\uparrow$

Максимальное абсолютное значение суммарного спина в состоянии 1 ($1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$), больше чем в состоянии 2 ($1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$), поэтому состояние 1 соответствует устойчивому состоянию атома.

2. Порядок заполнения электронами энергетических уровней подчиняется правилам Клечковского, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел.

Согласно 1-му правилу Клечковского заполнение электронами энергетических уровней происходит в порядке последовательного увеличения суммы $n + l$, а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного возрастания главного квантового числа (2-ое правило Клечковского).

Например, 4 s-подуровень заполняется раньше, чем 3 d-подуровень, так как подуровню 4s отвечает сумма $n + l$, равная $4 + 0 = 4$, а для 3d сумма $n + l$ равна $3 + 2 = 5$. Однако 3d будет заполняться раньше, чем 4p, так как при одинаковом значении суммы $n + l$ ($n = 5$) состоянию 3d отвечает меньшее значение n ($n = 3$), чем состоянию 4p.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням можно изображать в виде схем электронного строения, электронных формул и электронно-графических формул, которые представлены в таблице 2 для элементов второго периода.

Схема электронного строения атома показывает распределение электронов по энергетическим уровням.

Электронные формулы атомов показывают распределение электронов по энергетическим подуровням, а электронно-графические формулы – распределение электронов по орбиталям и спин электронов.

Таблица 2

Элементы II периода

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
3Li Литий		$1s^2 2s^1$	
4Be Бериллий		$1s^2 2s^2$	
5B Бор		$1s^2 2s^2 2p^1$	
6C Углерод		$1s^2 2s^2 2p^2$	
7N Азот		$1s^2 2s^2 2p^3$	
8O Кислород		$1s^2 2s^2 2p^4$	
9F Фтор		$1s^2 2s^2 2p^5$	
10Ne Неон		$1s^2 2s^2 2p^6$	

1.2. Связь периодичности свойств элементов со строением атома

Данные о строении ядра и о распределении электронов в атомах определяют химические свойства атомов и позволили уточнить формулировку периодического закона:

Свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома элемента.

В атомах всех известных элементов электроны заполняют от 1 до 7 энергетических уровней, поэтому периодическая система состоит из семи периодов. *Период – это последовательность элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронных уровней (слоёв), равное номеру периода.*

Каждый период (кроме первого) начинается щелочным металлом, в атомах которого на внешнем электронном слое имеется один s-электрон, и заканчивается благородным газом, на внешнем электронном слое которого имеются два s- и шесть p-электронов (кроме He). Внешний электронный слой, который содержит 8 электронов, называется завершённым, а у атома гелия

завершённым является электронный слой из двух электронов. Завершённые слои являются очень устойчивыми. Атомы всех других элементов имеют незавершённые внешние электронные слои. Различают большие и малые периоды. Первые три периода называют малыми, они состоят из одного ряда. Большие периоды состоят из двух рядов: чётного и нечётного. В чётных рядах больших периодов находятся одни металлы, а в нечётных рядах больших периодов свойства элементов изменяются от типичного металла до благородного газа.

Вертикальные ряды элементов называют группами. Номер группы связан со степенью окисления элемента, проявляемой им в соединениях. Как правило, высшая степень окисления элемента равна номеру группы. Исключением является фтор, его степень окисления равна -1 ; медь, серебро, золото проявляют степень окисления $+1$, $+2$, и $+3$; в VIII группе только Ru и Os имеют высшую степень окисления, равную номеру группы.

Каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную. *Главная подгруппа – это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем электронном слое.* В главную подгруппу входят элементы больших и малых периодов.

Побочная подгруппа – это вертикальный ряд элементов, которые имеют одинаковое суммарное число электронов на d-подуровне предвнешнего слоя и s-подуровне внешнего слоя. Это число обычно равно номеру группы. Побочную подгруппу составляют только металлы – элементы больших периодов.

Строгая периодичность расположения элементов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней. При увеличении порядкового номера последовательно увеличивается общее число электронов в атомах элементов, а число электронов на внешнем электронном слое изменяется периодически (в каждом периоде, кроме первого, это число изменяется от 1 у первого до 8 у последнего элемента периода). Например, от лития (${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$) до неона (${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$) увеличивается число электронов на внешнем электронном слое. При переходе к натрию (${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) и до аргона (${}_{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) вновь повторяется строение внешнего электронного слоя и некоторые общие свойства (одинаковая степень окисления, одинаковые формы оксидов и гидроксидов и др.).

В соответствии с особенностями электронной структуры и положением в периодической системе к металлам относятся элементы, у которых на внешнем электронном слое имеется от 1 до 3 электронов. В зависимости от того какой подуровень будет заполняться последним различают 4 электронных семейства металлов: s-, p-, d- и f-металлы.

К s-металлам относят элементы главных подгрупп I и II группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, так как у них последним заполняется s-подуровень внешнего электронного слоя. Это так называемые *щелочные и щелочноземельные металлы.*

К р-металлам относят элементы 111–1V групп главных подгрупп, расположенные левее диагонали бор – аstat. Их металлические свойства выражены слабее. Металлы 1V – VI групп, примыкающие к диагонали бор – аstat, типичные полупроводники (т.е. их электрическая проводимость с повышением температуры увеличивается, а не уменьшается). Характерная особенность этих элементов – образование амфотерных гидроксидов.

Металлы, расположенные в больших периодах между s- и р-элементами (кроме лантаноидов и актиноидов), получили название *переходных металлов* или металлов d-семейства, так как у их атомов происходит достройка d-орбиталей. Каждое d-семейство состоит из десяти d-элементов. Кроме скандия и цинка, все переходные металлы могут иметь несколько степеней окисления. Максимально возможная степень окисления у d-металлов +8 (у осмия, например OsO₄). Элементы разных периодов с аналогичной электронной структурой d-слоёв образуют побочные подгруппы периодической системы (например, медь – серебро – золото; цинк – кадмий – ртуть и т.д.). Характерной особенностью d-металлов является способность их соединений к комплексообразованию. Этим они отличаются от непереходных металлов.

Металлы с достраиваемыми f-слоями образуют две группы очень похожих по свойствам элементов, это *лантаноиды* и *актиноиды*. Каждое семейство f-элементов состоит из четырнадцати элементов. Лантаноиды (4f-элементы) называют редкоземельными элементами из-за малой их распространённости и рассеянности в природе. Лантаноиды все очень похожи по своим химическим свойствам, и их очень трудно разделить. Типичная степень окисления равна +3 и по активности они близки к щелочноземельным металлам. Среди актиноидов (5f-элементы) большинство являются радиоактивными элементами. Ввиду энергетической близости 5f-, 6d- и 7s-слоёв актиноиды способны проявлять несколько степеней окисления и иногда рассматриваются как аналоги 5d-элементов.

Важнейшими свойствами элементов являются металличность (металлические свойства) и неметалличность (неметаллические свойства).

Металличность – это способность атомов элементов отдавать электроны. Количественной характеристикой металличности элемента является энергия ионизации (I). *Энергия ионизации* – это количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома элемента с превращением его в положительно заряженный ион. $\text{Э}^0 + \text{I} = \text{Э}^+ + \text{e}^-$. Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдаёт электрон, тем сильнее металлические свойства элемента. В периодах энергия ионизации возрастает слева на право, так как увеличивается число электронов на внешнем электронном слое, а в группах – уменьшается сверху вниз, так как увеличивается радиус атома и уменьшается притяжение электронов внешнего слоя к ядру. Следовательно, в периодах металлические свойства ослабляются с увеличением заряда ядра (порядкового номера), а в группах – усиливаются.

Энергия ионизации определяет *восстановительную способность* атома. Чем легче атом отдаёт электрон, тем более сильным восстановителем он

является. Так как *атомы металлов* (Me^0) способны только отдавать электроны, поэтому они всегда выступают как *восстановители*, а *окислителями* являются только *ионы металлов* (Me^{n+}).

Неметалличность – это способность атомов элемента присоединять электроны. Количественной характеристикой неметалличности элемента является сродство к электрону (E_{cp}).

Сродство к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т.е. при превращении атома в отрицательно заряженный ион: $\mathcal{E}^0 + \bar{e} = \mathcal{E}^- + E_{cp}$. Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон, тем сильнее неметаллические свойства. Таким образом, сродство к электрону определяет *окислительную способность* атома. Чем больше электронное сродство, тем более сильным окислителем является данный атом. В отличие от металлов атомы неметаллов могут присоединять ($Cl^0 + \bar{e} \rightarrow Cl^-$) и отдавать электроны ($Cl^0 - \bar{e} \rightarrow Cl^+$) и проявлять как окислительную, так и восстановительную способность.

Универсальной характеристикой металличности и неметалличности элементов является электроотрицательность элемента (ЭО).

Электроотрицательность элемента характеризует способность его атома *оттягивать от другого атома электроны при образовании химической связи*.

Чем больше металличность элемента, тем меньше его ЭО, и чем больше неметалличность, тем больше его ЭО.

1.3. Физические свойства металлов и особенности их внутренней структуры

Все металлы за исключением ртути, при нормальных условиях являются твёрдыми кристаллическими веществами. Они обладают рядом характерных физических свойств. Металлы непрозрачны даже в тонкой плёнке и обладают высокой плотностью. В компактном состоянии они обладают блеском и отражают лучи видимой части спектра. В измельчённом (порошкообразном) состоянии все металлы, за исключением магния и алюминия, имеют чёрный или тёмно-серый цвет. Металлы обладают хорошей ковкостью, тепло- и электропроводностью. Лучшими проводниками тепла и электричества являются серебро, медь, золота, алюминий; несколько хуже проводят тепло и электричество титан и железо, ещё хуже – свинец и ртуть. Самым ковким и пластичным металлом является золото. Из него можно изготавливать листы толщиной 0,003мм. Важными являются механические свойства металлов их пластичность, упругость и прочность. Они способны под давлением изменять свою форму в холодном и горячем состоянии без нарушения сплошности материала, т.е. не разрушаясь. В расплавленном состоянии они способны к взаимному растворению и образованию многочисленных сплавов разнообразного состава и физико-механических свойств.

Металлы сильно отличаются друг от друга по твёрдости и лёгкости. Самыми мягкими являются натрий, калий и индий, их можно резать ножом, а самый твёрдый – хром, им можно резать стекло. К лёгким металлам относят металлы с плотностью до 5 г/см^3 (литий, натрий, калий, магний, кальций, алюминий, барий). Металлы с плотностью более 5 г/см^3 (цинк, медь, железо, олово, свинец, серебро, золото и другие) относят к тяжёлым металлам. Самым лёгким металлом является литий, его плотность $0,59 \text{ г/см}^3$, а самым тяжёлым – осмий, его плотность – $22,5 \text{ г/см}^3$.

По температуре плавления металлы делятся на легкоплавкие и тугоплавкие. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{\text{пл.}}^0 = -38,9^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий – вольфрам ($t_{\text{пл.}}^0 = 3380^\circ\text{C}$).

В соответствии с промышленной классификацией металлы делятся на чёрные, к которым относятся железо и его сплавы (чугун и сталь), марганец и хром и цветные – все остальные металлы. Термин «цветные металлы» является условным, так как из всех металлов этой группы только медь и золото имеют ярко выраженную окраску.

По отношению к магнитным полям металлы делятся на три группы:

- 1) *ферромагнитные* металлы, способные намагничиваться под действием слабых магнитных полей (железо, кобальт, никель);
- 2) *парамагнитные* металлы, которые проявляют слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан, почти все лантаноиды);
- 3) *диамагнитные* металлы, которые не притягиваются к магниту и даже слегка отталкиваются от него (олово, медь, висмут).

Физические, механические и химические свойства металлов определяются их внутренним строением. Для металлов и некоторых их сплавов характерна *металлическая структура*.

Металлы представляют собой твёрдые тела, состоящие из мелких кристаллов обычно неправильной формы, называемых зёрнами, или кристаллитами. В кристаллах металлов часть атомов находится в ионизированном состоянии. Таким образом, металлическую структуру можно представить в виде кристаллической решётки, в узлах которой находятся положительно заряженные ионы и атомы металлов, а между узлами перемещаются электроны (рис.1).

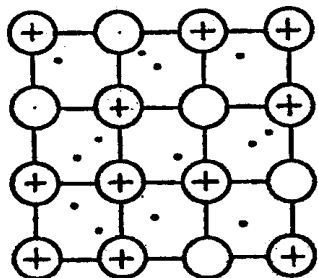


Рис.1 Схема кристаллической решётки металлов

Электроны не связаны с определёнными ионами и пребывают в поле то одного, то другого иона, взаимодействуя с ними. Поэтому электроны в

кристаллической решётке металлов называются *свободными электронами*, или «*электронным газом*».

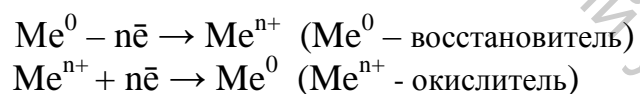
Связь между всеми положительно заряженными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решётке называют металлической связью.

В отличие от ковалентной связи металлическая связь не имеет направленного характера, поэтому многие металлы можно легко деформировать, не нарушая их структуры. Для повышения твёрдости металлов в них вводят элементы, которые способствуют образованию направленных ковалентных связей.

Характер металлической связи объясняет такие специфические свойства металлов, как высокая электропроводность, хорошая теплопроводность и пластичность. Так, электропроводность металлов обусловлена наличием свободных электронов, которые в электрическом поле приобретают направленное движение. Уменьшение электропроводности металлов с повышением температуры объясняется тем, что при нагревании возникает дополнительное сопротивление на пути электронов в результате увеличения амплитуды колебания ионов, составляющих кристаллическую структуру металлов. Свойства электронного газа в значительной степени объясняет и высокую теплопроводность металлов. При повышении температуры усиливаются колебания ионов, и увеличивается их энергия. Эта энергия довольно быстро распределяется по всему металлу благодаря столкновению электронов с ионами.

1.4. Химические свойства металлов

Как уже было отмечено, атомы металлов в свободном состоянии способны только отдавать внешние электроны, образуя положительно заряженные ионы, поэтому они всегда являются восстановителями, а их ионы принимают электроны и являются окислителями:

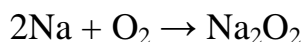


Металлы способны вступать в реакции с различными окислителями (с неметаллами и ионами других металлов). При этом восстановители окисляются, т.е. повышают свою степень окисления, а окислители восстанавливаются - понижают свою степень окисления.

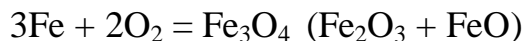
Взаимодействие металлов с простыми веществами – неметаллами.

Все металлы, за исключением благородных, непосредственно соединяются с *кислородом*, образуя *оксиды*. Однако, реакции металлов с кислородом протекают с различными скоростями и при различных температурах. Так,

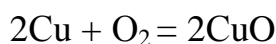
щелочные металлы очень легко окисляются кислородом воздуха, образуя пероксид натрия:



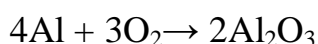
Железо при нагревании сгорает в кислороде с образованием Fe_3O_4 :



Медь окисляется кислородом воздуха при нагревании с образованием CuO :

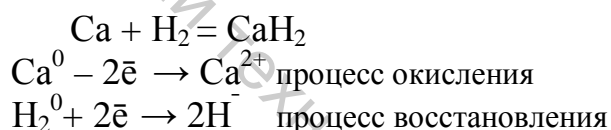


Порошкообразный алюминий сгорает на воздухе с ослепительной вспышкой, образуя оксид алюминия:

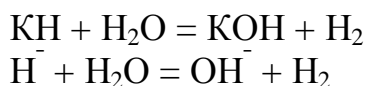


Многие металлы, окисляясь кислородом воздуха, образуют на поверхности оксидную плёнку, которая предохраняет их от дальнейшего окисления. Так, поверхность алюминия всегда покрыта очень тонкой и очень плотной плёнкой оксида алюминия Al_2O_3 .

При нагревании многие металлы реагируют с *водородом*, образуя *гидриды* – твёрдые кристаллические вещества. Например:

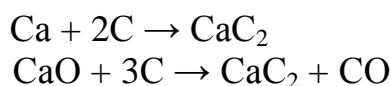


Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионную структуру, водород в них находится в виде отрицательного иона. Они бурно реагируют с водой, при этом выделяется свободный водород:



Металлы IV и V групп периодической системы образуют гидриды, которые лишь при предельном насыщении водородом приближаются к определённому составу, например TiH_2 , VH , ZrH_2 . Металлы VIII группы, а также металлы подгрупп хрома и марганца растворяют довольно большие количества водорода, не образуя с ним обычных химических соединений.

При высокой температуре металлы взаимодействуют с *углеродом*, образуя *карбиды*. Карбиды получают и при нагревании оксидов металлов с углеродом. Так получают, например, карбид кальция:

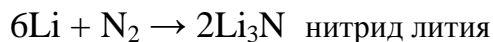


Карбиды ряда металлов являются твёрдыми тугоплавкими веществами.

При повышенной температуре металлы соединяются с *азотом*, образуя *нитриды*:



При обычной температуре с азотом реагирует лишь литий:



Нитриды представляют собой твёрдые кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Все они за исключением нитридов активных металлов, проявляют огнеупорные свойства.

Многие металлы взаимодействуют с *галогенами*, образуя *галогениды*:



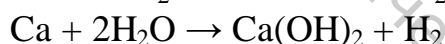
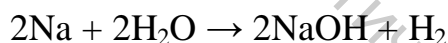
С *серой* металлы образуют соли – *сульфиды*, например:



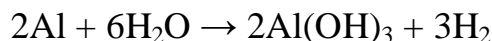
Взаимодействие металлов со сложными веществами (водой, растворами кислот, щелочей и солей)

Важным химическим свойством металлов является взаимодействие их с водой и водными растворами кислот, щелочей и солей.

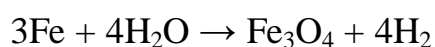
Взаимодействие с водой. Щелочные и щелочноземельные металлы реагируют с водой, вытесняя водород:



Алюминий практически с водой не реагирует, так как его поверхность покрыта прочной окисной плёнкой, которая препятствует его взаимодействию с водой и некоторыми кислотами. Если удалить защитную плёнку химическим способом (например, растворением в щёлочи), то металл начинает энергично взаимодействовать с водой с выделением водорода:



Железо реагирует с водяным паром с выделением водорода:



Такие металлы как медь, серебро, золото и другие с водой не реагируют даже при высокой температуре.

1.5. Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)

Восстановительная способность металлов неодинакова. Для реакций в водных растворах она определяется положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов и концентрацией его ионов в растворе.

При погружении металла в воду или в раствор его соли ионы металла поверхностного слоя под действием полярных молекул воды отрываются и в гидратированном состоянии переходят в раствор, заряжая положительно слой раствора, прилегающий к металлу. В самом металле появляется избыток электронов, которые придают ему отрицательный заряд. Таким образом, на границе металл – раствор возникает *двойной электрический слой* (ЭДС). Между металлом и окружающей его водной средой создаётся некоторая разность потенциалов, которую принято называть *электродным потенциалом* металла. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается отрицательный заряд металла и положительный заряд раствора, поэтому ионы металла притягиваются обратно, и вновь объединяются с электронами на металле. Наступающее равновесие можно изобразить следующим уравнением:



или без учёта гидратации их ионов: $\text{Me}^0 \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n \bar{e}$

Равновесное состояние определяется природой металла – способностью его ионов гидратироваться, силой взаимодействия между ионами и их валентными электронами. Каждый металл обладает при равновесии определённым электродным потенциалом.

Непосредственно измерить потенциал отдельного металла (электрода) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого произвольно принят равным нулю. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погружённой в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л, и омываемой струёй газообразного водорода под давлением 10^5 Па при температуре 25°C (рис.2).

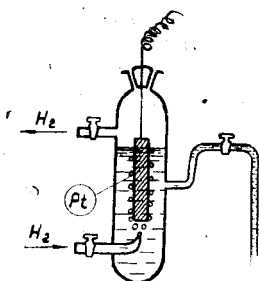
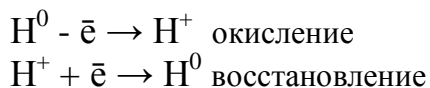
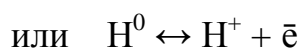


Рис.2 Стандартный водородный электрод

На водородном электроде могут протекать такие же процессы, как и на металлическом электроде:





С водородного электрода ионы водорода переходят в раствор, который при этом заряжается положительно, а сам электрод вследствие накопления на нём избытка электронов становится отрицательно заряженным. Возникающая при равновесии разность потенциалов между стандартным водородным электродом и раствором серной кислоты называют *потенциалом стандартного водородного электрода*.

Для определения относительного значения электродного потенциала металла составляют гальванический элемент (рис.3), в котором одним электродом является взятый металл, а другим стандартный водородный электрод. Определяемая в вольтах разность потенциалов и есть *относительный электродный потенциал металла*.

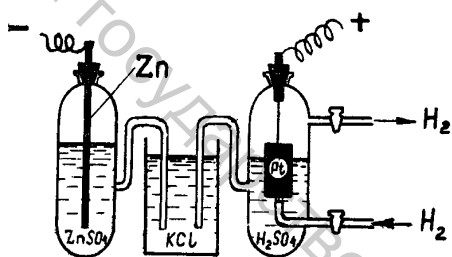


Рис.3 Прибор для измерения электродного потенциала металла

Если при измерении электродного потенциала концентрация избыточных электронов на металле больше, чем на стандартном водородном электроде, то электродный потенциал металла (E) будет со знаком минус. Если концентрация избыточных электронов на металле меньше, чем на стандартном водородном электроде, то потенциал металла (E) будет со знаком плюс.

Разность потенциалов между металлом, погружённым в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом при стандартных условиях называется стандартным электродным потенциалом металла (E^0).

Стандартный электродный потенциал является очень важной характеристикой свойств металла. Он характеризует связь между ионом металла и его валентными электронами: чем меньше величина стандартного электродного потенциала, тем слабее эта связь, тем больше способность атомов металла, погружённого в раствор, отдавать электроны, т.е. тем больше его химическая активность.

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраического значения их стандартного электродного потенциала, составляют электрохимический ряд напряжений (ряд стандартных электродных потенциалов).

Значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов представлены в таблице 3. Символами Me^{n+}/Me обозначен металл Me , погружённый в раствор его соли.

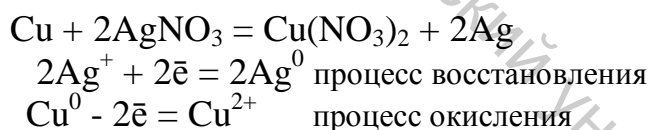
Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	$E^0, В$	Электрод	$E^0, В$
Li ⁺ /Li	-3,02	Co ²⁺ /Co	-0,28
Rb ⁺ /Rb	-2,99	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Sr ²⁺ /Sr	-2,89	H ⁺ /1/2H ₂	0,00
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Na ⁺ /Na	-2,71	Bi ³⁺ /Bi	+0,23
La ³⁺ /La	-2,37	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Mg ²⁺ /Mg	-2,34	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Al ³⁺ /Al	-1,67	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
Mn ²⁺ /Mn	-1,05	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Pd ²⁺ /Pd	+0,83
Cr ³⁺ /Cr	-0,71	Hg ²⁺ /Hg	+0,86
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Pt ²⁺ /Pt	+1,20
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Au ³⁺ /Au	+1,42

Исходя из ряда напряжений, можно характеризовать химические свойства металлов:

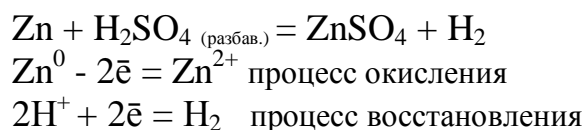
1. Чем отрицательнее электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность и меньше окислительная способность его ионов. Металлы, имеющие очень низкие значения стандартного электродного потенциала, т.е. являющиеся сильными восстановителями (от лития до натрия), в любых водных растворах взаимодействуют, прежде всего, с водой.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят после него в электрохимическом ряду напряжений, т.е. имеют большую величину стандартного электродного потенциала. Например:



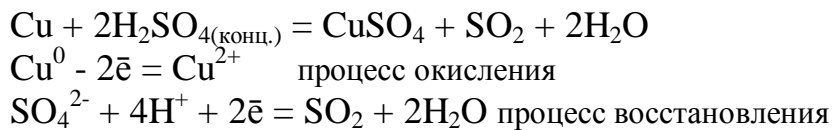
3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. находящиеся в электрохимическом ряду до водорода, способны вытеснять его из бескислородных кислот и разбавленной серной кислоты, так как окислителем являются ионы водорода.

Например:



На характер взаимодействия металлов с кислотами также оказывают влияние свойства и концентрация кислот. Так, при действии

концентрированной серной кислоты на металлы водород не выделяется, так как в роли окислителя выступают ионы SO_4^{2-} . Поэтому с концентрированной серной кислотой реагируют даже металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, например:



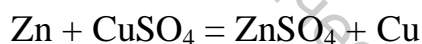
Необходимо отметить, что положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не всегда соответствует их положению в периодической системе. Например, электрохимический ряд напряжений металлов начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся ниже лития. Это объясняется тем, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре, и при измерении электродных потенциалов учитываются особенности взаимодействия того или иного иона с молекулами растворителя. Так, у лития энергия гидратации ионов Li^+ значительно больше по сравнению с ионами других щелочных металлов, поэтому литий проявляет большую восстановительную активность.

1.6. Химические источники тока

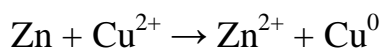
Гальванический элемент

Реакция взаимодействия металлов с растворами электролитов наблюдается в *гальванических элементах* – приборах, служащих для преобразования химической энергии реакции в электрическую.

При погружении цинка в раствор соли меди протекает следующая реакция:



или в ионном виде:



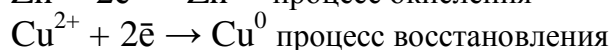
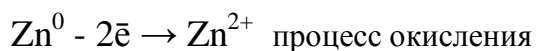
Атомы цинка окисляются (отдают электроны) и переходят в раствор в виде ионов цинка: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, а ионы меди восстанавливаются (принимают электроны) до свободного состояния и выделяются на цинковой пластинке: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$.

При этом атомы Zn являются *восстановителями*, а ионы Cu^{2+} *окислителями*.

Эту же окислительно-восстановительную реакцию можно провести и в отсутствие непосредственного контакта между ними. Для этого в один сосуд, содержащий раствор сульфата цинка ZnSO_4 , опускают цинковый электрод, а в другой, содержащий раствор сульфата меди CuSO_4 , опускают медный электрод. Состояние равновесия для электродов выражается следующими электронными уравнениями:



Способность растворяться у цинка больше, чем у меди, поэтому и концентрация избыточных электронов на цинковом электроде больше. Если соединить электроды внешним проводником, то электроны с цинковой пластинки будут переходить на медную пластинку. Этот переход электронов нарушит состояние равновесия на электродах, и новые ионы цинка будут переходить в раствор, а на медном электроде будут восстанавливаться ионы меди из раствора:



Оба сосуда с растворами электролитов должны быть соединены с помощью U-образной трубки, заполненной каким-нибудь электролитом, например, раствором Na_2SO_4 , или между растворами устанавливается пористая перегородка (рис.4). Если сосуды с растворами электролитов не соединены, то в растворе сульфата цинка будут накапливаться ионы Zn^{2+} , а в растворе сульфата меди – отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-} , что будет препятствовать дальнейшему течению реакции. Беспрепятственное перемещение катионов Zn^{2+} и анионов SO_4^{2-} обеспечивают течение окислительно-восстановительной реакции, а гальванометр, включённый между электродами, покажет движение электронов от цинка к меди, т. е. возникновение электрического тока. В этом случае энергия химической реакции окисления-восстановления превращается в электрическую.

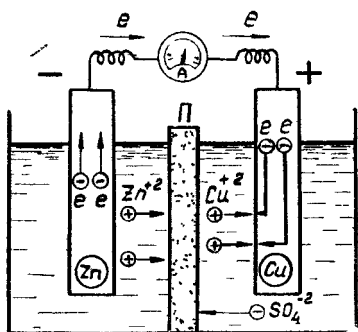


Рис.4 Гальванический медно-цинковый элемент

Для гальванических элементов можно использовать два металла, которые не растворяются в воде и занимают различное положение в ряду напряжений. Такие два металла называются *гальванической парой*. Электроны всегда движутся от более активного металла к менее активному. Более активный электрод, с которого электроны поступают во внешнюю цепь, считается *отрицательным*, и его называют *анодом*, так как на нём протекает процесс окисления. Менее активный электрод считается *положительным* и называется *катодом*, так как на нём протекает процесс восстановления. В медно-цинковом гальваническом элементе цинк – анод, медь – катод.

Каждый гальванический элемент можно изобразить электрохимической схемой. Одна черта обозначает границу раздела между электродом и раствором, две черты – пористую перегородку (или соединительную трубку) между растворами. Так, медно-цинковый гальванический элемент можно изобразить схемой:



Причиной возникновения электрического тока в гальваническом элементе, т.е. причиной передвижения электронов во внешней цепи, является разность потенциалов взятых электродов. Зная стандартные электродные потенциалы (E^0) металлов, можно рассчитать электродвижущую силу (ЭДС) любого гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода с большим алгебраическим значением, следует вычесть потенциал электрода, алгебраическое значение которого меньше. Например, при стандартных условиях ЭДС медно-цинкового гальванического элемента будет равна:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0; \quad \text{ЭДС} = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

Чем больше стандартные электродные потенциалы металлических электродов отличаются друг от друга, тем выше значение ЭДС гальванического элемента.

При погружении металла в раствор его соли с концентрацией ионов больше или меньше 1 моль/л электродный потенциал металла (E) будет отличаться от стандартного (E^0) и вычисляется по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c$$

где n – заряд иона металла,

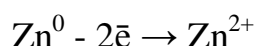
c – концентрация ионов металла в моль/л,

E^0 – стандартный электродный потенциал металла.

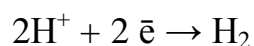
Для построения гальванического элемента металлы-электроды не обязательно погружать в растворы их же солей. Например, в элементе Вольта цинковый и медный электроды погружены в раствор серной кислоты. Такой гальванический элемент можно изобразить схемой:



Цинковый электрод является анодом, так как на нём происходит окисление:



Медный электрод является катодом и на нём восстанавливаются ионы водорода из раствора:



Для получения высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы, соединяя последовательно, объединяют в батареи. Однако, гальванические элементы не могут служить источником электрического тока в течение длительного срока. Электрическая энергия возникает в элементе за счёт энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой веществ, подвергающихся превращению. Способность системы выступать в качестве источника электрического тока можно восстановить, если через разряженную батарею пропустить ток от внешнего источника. Такие гальванические батареи обратимого действия называют *аккумуляторами*.

В последнее время уделяется большое внимание созданию так называемых *топливных элементов*. В топливных элементах энергия химических реакций, выделяющаяся в процессе окисления топлива, непосредственно преобразуется в электрическую. Коэффициент полезного действия таких топливных элементов вдвое превышает коэффициент полезного действия паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания и достигает 80%.

1.7. Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов

Оксиды металлов по своему характеру подразделяются на основные, амфотерные и кислотные.

Металлы первой и второй групп, за исключением бериллия и цинка (амфотерные), образуют типичные основные оксиды, например: Na_2O , K_2O , Cu_2O , CuO , CaO и др.

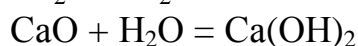
Металлы III и IV групп образуют амфотерные оксиды, например: Al_2O_3 , GeO_2 , PbO_2 , SnO_2 и др.

Оксиды металлов V, VI, VII групп являются кислотными оксидами, например: Sb_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 и др.

Металлы с переменной степенью окисления могут образовывать оксиды всех трёх типов. Оксиды с низшей степенью окисления имеют основной характер, со средней – амфотерный, с высшей – кислотный. Например: CrO (II) – основной оксид, Cr_2O_3 (III) – амфотерный оксид, CrO_3 (VI) – кислотный оксид.

Основные оксиды – это оксиды, гидраты которых являются основаниями.

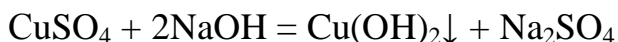
Основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием гидратов (или гидроксидов) - соединений, содержащих гидроксидные группы - OH:



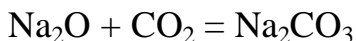
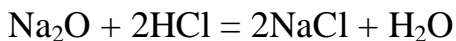
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде и их называют *щелочами*.

Многие основные оксиды с водой не реагируют, но им соответствуют гидроксиды, которые нерастворимы в воде. Такие гидроксиды можно получить при взаимодействии растворимых солей со щёлочью. Например, CuO

соответствует нерастворимый гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который можно получить по реакции:

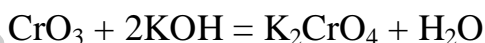


Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли:



Кислотные оксиды – это оксиды, гидраты которых являются кислотами. Большинство кислотных оксидов образуют неметаллы: CO_2 , SO_2 , SO_3 , P_2O_5 и др. Оксиды металлов с высокой степенью окисления также являются кислотными. Например: оксиду хрома (VI) CrO_3 соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 ; оксиду марганца (VII) Mn_2O_7 соответствует марганцовая кислота HMnO_4 .

Кислотные оксиды реагируют со щелочами с образованием соли и воды:



Кислоты и соли, содержащие металл в высшей степени окисления, являются сильными окислителями.

Амфотерные оксиды – это оксиды, которым соответствуют амфотерные гидроксиды. Например, амфотерному оксиду алюминия Al_2O_3 соответствуют гидроксиды: основание $\text{Al}(\text{OH})_3$ и кислота H_3AlO_3 .

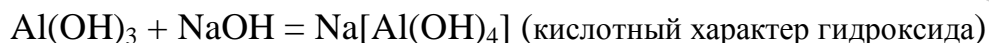
Амфотерные оксиды проявляют свойства как основных так и кислотных оксидов:



При сплавлении:

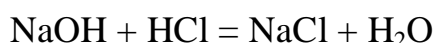


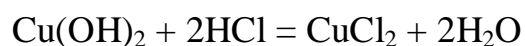
Амфотерность гидроксида – это способность гидроксида проявлять свойства слабого основания и слабой кислоты. Амфотерность присуща гидроксидам р- и d- металлов и особенно ярко выражена у гидроксида алюминия. Амфотерные гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах:



Тетрагидроксоалюминат
натрия

Основные гидроксиды называют основаниями. Основания реагируют с кислотами с образованием соли и воды:





Реакции взаимодействия кислот со щёлочами называются реакциями *нейтрализации*.

1.8. Общие способы получения металлов

Сырьём в производстве металлов являются металлические руды. *Металлические руды* – это горные породы, содержащие в своём составе металл или его соединения, пригодные для извлечения металла при современном уровне обогатительной и металлургической техники.

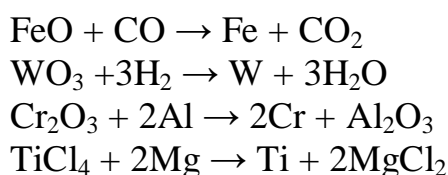
В природе в свободном состоянии встречается небольшое число металлов (золото, серебро, платина, ртуть). Большинство металлов присутствует в руде в виде различных соединений металлов. По форме нахождения в природе металлические руды делятся на:

- *самородные*, содержащие металл в свободном состоянии (Me),
- *окисленные*, в которых металл находится в форме различных кислородсодержащих соединений (оксидов MeO, гидроксидов Me(OH)_n, солей кислородных кислот – сульфатов, силикатов, карбонатов, фосфатов),
- *сульфидные*, содержащие сульфиды металлов (MeS),
- *галогенидные*, содержащие соли галогеноводородных кислот (NaCl, KCl, MgCl₂, NaBr, KI и др.) .

Содержание некоторых металлов в рудах невелико, поэтому эти руды обогащают и получают концентраты, являющиеся сырьём для производства металлов.

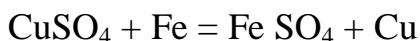
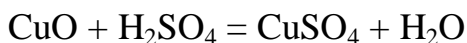
В основе производства металлов из их соединений лежат металлургические процессы, то есть технологические процессы извлечения металлов из руд и отходов производства. Любой металлургический процесс заключается в восстановлении химического соединения, содержащегося в руде, до *свободного металла* (Meⁿ⁺ → Me⁰). В зависимости от способа восстановления металлургические процессы подразделяются на: пирометаллургию, гидрометаллургию и электрометаллургию.

Пирометаллургия – это процесс получения металлов из их соединений при высоких температурах с помощью различных восстановителей: углерода (C), оксида углерода (CO), водорода (H₂), металлов (Al, Mg) и др. Например:



Гидрометаллургия – это процесс получения металлов, который проводится в водных средах и состоит из двух стадий:

- 1) природное соединение металла (обычно оксид) растворяется в кислоте и переводится в раствор в виде соли металла;
- 2) из полученного раствора данный металл вытесняется более активным металлом. Например:



Электрометаллургия – это получение металлов из растворов или расплавов их соединений под действием электрического тока. Электрический ток играет роль восстановителя.

1.9. Электролиз электролитов

Электролизом называют окислительные и восстановительные процессы, возникающие на электродах при действии электрического тока на раствор или расплав электролита.

Электролиз осуществляется в электролитической ванне, электроды которой соединены с источником постоянного электрического тока (рис.5).

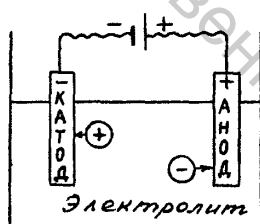
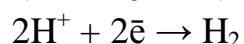
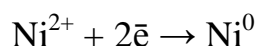


Рис.5 Электролитическая ванна

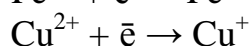
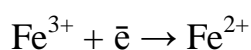
Катод - это электрод к которому подводится электрический ток, а анод - от которого он отводится. Поэтому катод заряжен отрицательно, а анод - положительно. Появление избытка электронов на катоде и недостатка их на аноде вызывает упорядоченное движение ионов в растворе или расплаве электролита. Положительно заряженные ионы (катионы) перемещаются к катоду, принимают от него электроны и восстанавливаются, а к аноду притягиваются отрицательно заряженные ионы (анионы), которые отдают электроны аноду и окисляются.

На *катоде* могут протекать следующие восстановительные процессы:

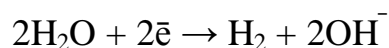
- а) восстановление катионов металла и водорода, например:



- б) понижение степени окисления катионов, например:

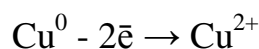


- в) восстановление молекул воды:



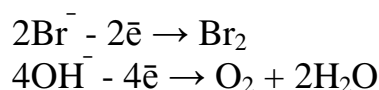
На аноде возможны следующие окислительные процессы:

а) растворение (окисление) металла анода, например:

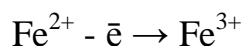


В этом случае анод называется *растворимым*. Если же анод служит только проводником электронов, его называют *нерастворимым* (инертным). Материалом нерастворимого анода могут быть: уголь, графит, платина, золото.

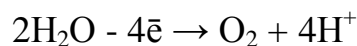
б) окисление анионов электролита, например:



в) повышение степени окисления катиона, например:



г) окисление молекул воды:



Электролиз расплавов и растворов электролитов

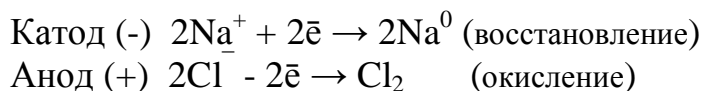
Различают электролиз расплавов и электролиз растворов, которые отличаются друг от друга электродными процессами.

Рассмотрим электролиз *расплава поваренной соли*, который применяют для получения натрия.

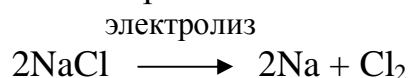
В расплаве молекулы поваренной соли находятся в диссоциированном состоянии:



Под действием электрического поля катионы Na^+ передвигаются к катоду, а ионы Cl^- к аноду. На катоде идёт процесс восстановления ионов натрия, а на аноде – окисления ионов хлора, которые можно выразить электронными уравнениями:



Суммарное уравнение электролиза:



На катоде выделяется натрий, а на аноде – газообразный хлор. Электролизом расплавов в промышленности кроме натрия получают такие активные металлы как калий, магний, кальций, алюминий и др.

В водных растворах, кроме ионов электролита, имеются ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды. Это приводит к тому, что на катоде могут восстанавливаться и катионы металла и катионы водорода (воды), а на аноде, кроме анионов электролита и металла анода, могут окисляться гидроксид ионы (воды). При малых концентрациях ионов H^+ и OH^- в окислительно-восстановительных процессах принимают участие молекулы воды. В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) концентрация ионов H^+ равна 10^{-7} и отличается от единицы ($\text{pH} = 0$), поэтому потенциал водородного электрода изменится и не будет равен нулю. Его можно вычислить по формуле Нернста (см. стр. 30):

$$E = 0 + 0,059 \cdot \lg 10^{-7} = 0,059 \cdot (-7) = -0,41\text{В}$$

При выборе наиболее вероятного конкурирующего процесса, происходящего на катоде и аноде, необходимо учитывать, что на катоде в первую очередь протекают те восстановительные процессы, для которых больше значения электродных потенциалов, а на аноде – окислительные процессы, для которых значения электродных потенциалов меньше.

Определяя характер конечных продуктов электролиза водных растворов электролитов, используют следующие правила:

На катоде процесс не зависит от материала катода, а зависит от положения металла в ряду напряжений и могут образовываться следующие продукты:

- если катион электролита находится в ряду напряжений до алюминия включительно, то на катоде идёт процесс восстановления воды (выделяется водород), а катионы металла остаются в растворе;

- если катионы электролита находятся в ряду напряжений после водорода, то на катоде восстанавливаются только ионы металла.

- если катион электролита находится в ряду напряжений ниже алюминия и до водорода, то на катоде одновременно идут процессы восстановления ионов металла и молекул воды;

-если в растворе содержатся катионы разных металлов, то первыми восстанавливаются катионы того металла, который имеет наибольшее значение электродного потенциала.

На аноде процесс зависит от материала анода и от природы аниона:

-если *анод растворимый* (железо, медь, цинк, серебро и др.), то независимо от природы аниона всегда идёт процесс окисления металла анода;

-если *анод нерастворимый*, то при электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов), идёт окисление анионов Cl^- , Br^- , I^- с выделением соответственно Cl_2 , Br_2 , I_2 ; при электролизе солей, содержащих в своём составе анионы F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , идёт окисление молекул воды с выделением кислорода O_2 ; при электролизе растворов щелочей идёт окисление гидроксид-ионов с выделением кислорода.

Анионы по их способности окисляться располагаются в следующем порядке:



Количество вещества выделяющегося на электроде при электролизе зависит от времени, силы тока и природы электролита и может быть вычислено на основании обобщённого закона Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It = \frac{M}{nF} It$$

где m – масса образовавшегося вещества, г;

\mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, г/моль;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – заряд иона;

I – сила тока, А;

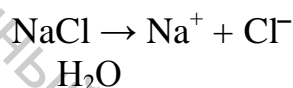
t – Продолжительность процесса, с;

F – константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения одной эквивалентной массы вещества ($F = 96500$ К/моль = 26,8 А·ч/моль).

Схемы электролиза растворов некоторых солей:

1. Электролиз раствора хлорида натрия ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), если:

а) Анод нерастворимый



Катод (-)



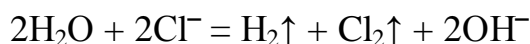
Потенциал водородного электрода больше, поэтому на катоде идёт восстановление молекул воды с выделением водорода.

Анод (+)

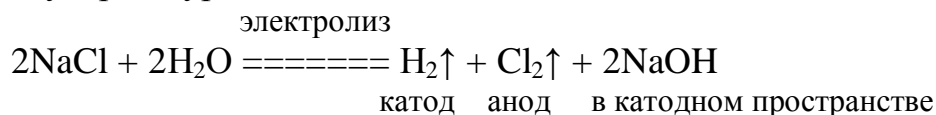


Из сравнения электродных потенциалов вытекает, что на аноде должны преимущественно окисляться молекулы воды. Однако, осуществляется именно первый процесс (окисление ионов хлора). Это связано со значительным перенапряжением второго процесса: материал анода оказывает тормозящее действие на его протекание. Перенапряжение кислорода вносит существенную поправку и суммарный потенциал его выделения из воды равен $1,23 + 0,45 = 1,68\text{В}$, т.е. больше потенциала выделения хлора, поэтому на аноде идёт окисление ионов хлора.

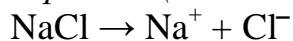
Суммарное ионное уравнение:



Суммарное молекулярное уравнение:



б) Анод растворимый (медный)



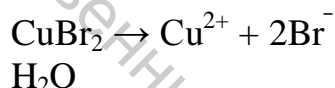
Анод (+) $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (окисление)

Катод (-) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ (восстановление)

Особенностью анодного процесса в этом случае является то, что электроны во внешнюю цепь поступают не от анионов электролита, а от металла, из которого сделан анод, т.е. медь переходит в раствор в виде ионов и переносится на катод. Концентрация NaCl в растворе не изменяется. Суммарное уравнение с растворимым анодом не пишется.

2. Электролиз раствора CuBr_2 с угольными электродами.

Концентрация ионов H^+ и OH^- очень малы. На электродах возможны следующие процессы:

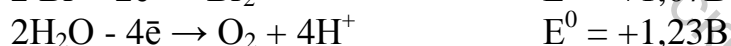


Катод (-)



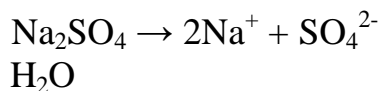
Потенциал перехода Cu^{2+}/Cu значительно больше, поэтому преимущественно протекает восстановление ионов меди.

Анод (+)



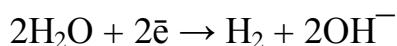
Потенциал перехода $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ меньше, следовательно, на аноде преимущественно окисляются ионы брома.

3. Электролиз водного раствора Na_2SO_4 с инертным анодом.



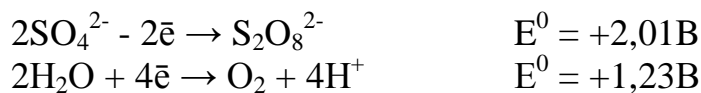
Ионы Na^+ будут перемещаться к катоду, а ионы SO_4^{2-} - к аноду.

Так как стандартный электродный потенциал системы $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ (-2.71В) значительно меньше потенциала водородного электрода в нейтральной среде (-0,41В), поэтому на катоде будут восстанавливаться молекулы воды с выделением водорода:

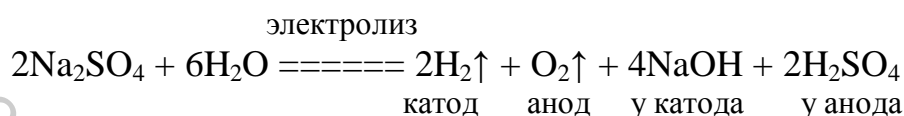


Ионы Na^+ будут накапливаться в катодном пространстве, образуя гидроксид натрия.

На аноде будет происходить окисление воды, приводящее к выделению кислорода, так как электродный потенциал этой системы значительно ниже электродного потенциала окисления иона SO_4^{2-} :



Ионы SO_4^{2-} будут накапливаться в анодном пространстве, образуя серную кислоту. Суммарное уравнение процесса можно выразить в следующем виде:



Из приведённого уравнения видно, что процесс электролиза раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, при этом в катодном пространстве образуется раствор щёлочи, а в анодном – раствор серной кислоты.

Электролиз растворов электролитов широко применяется в промышленности при рафинировании (очистке) металлов. Очистку меди, никеля, свинца проводят полностью электрохимическим методом. Неочищенный металл подсоединяют к положительному полюсу источника постоянного тока, чтобы он был анодом, а очищенный металл – к отрицательному полюсу, чтобы он был катодом. В результате неочищенный металл растворяется, и его ионы из раствора осаждаются на катоде. При этом примеси остаются в растворе или оседают на дно ванны. Этот же принцип используется для защиты металлов от коррозии путём нанесения на его поверхность тонкого слоя хрома, серебра, меди или никеля. Электролиз используется для получения таких металлов как алюминий, магний, натрий, кальций и др., а также для получения щелочей, хлора, водорода.

1.10. Получение металлов высокой чистоты

С повышением чистоты металлов значительно улучшаются их технические свойства. Металлы становятся более пластичными, лучше проводят электрический ток, труднее подвергаются коррозии и т.д. Например, такие металлы, как марганец, хром, ванадий, раньше считались хрупкими и неспособными выдерживать пластическую обработку. Теперь же известно, что они хорошо куются, прокатываются, вытягиваются в проволоку, если их получить в достаточно чистом виде.

Развитие ряда отраслей современной техники связано с применением чистых и сверхчистых металлов. К таким отраслям относятся, прежде всего, атомная энергетика, полупроводниковая и ракетная техника. В атомной энергетике используются только сверхчистые металлы: уран, торий и

бериллий. Например, незначительные примеси бора в уране приводят к значительному захвату нейтронов, поэтому примесь в чистом уране не должна превышать стотысячных долей процента (10^{-5} %). Особенно жёсткие требования предъявляются к чистоте металлов в полупроводниковой технике. Например, в германии допускается не более одной десятиллионной доли процента (10^{-7} %) меди и никеля. Жаропрочные сплавы, которые применяются в ракетной технике, изготавливаются только из особо чистых металлов. Потребителями сверхчистых материалов стали квантовая электроника (рабочие элементы лазеров), космическая техника (солнечные батареи, топливо и т.д.).

Получение металлов высокой чистоты представляет собой очень сложную технологическую задачу, решённую в промышленном масштабе только для небольшого числа металлов. Получение металлов высокой чистоты является многоступенчатым процессом и включает:

- а) методы получения чистых химических соединений;
- б) восстановление химических соединений до металла;
- в) методы глубокой очистки полученного металла.

К методам глубокой очистки металлов относятся: порошковая металлургия, зонная плавка, перегонка в вакууме, термическое разложение летучих соединений металлов, ионный обмен.

Так, например, тугоплавкие металлы, такие как цирконий, титан, хром, обычно получают методом *термического разложения* их йодидов. Для этого сначала получают летучее соединение металла с йодом, а затем в парообразном состоянии его разлагают на раскалённой нити в вакууме.

Значительное распространение в очистке металлов получил метод *зонной плавки*, дающий очень высокую степень чистоты. Этот метод заключается в том, что слиток в виде стержня передвигается с небольшой скоростью (несколько миллиметров в час) через электропечь. В результате расплавляется очень небольшой участок слитка, находящийся в данный момент в зоне нагрева. По мере продвижения тигля со слитком расплавленная зона перемещается от одного конца слитка к другому. Процесс очистки металлов основан на том, что растворимость примесей в жидкой фазе значительно больше, чем в твёрдой. Поэтому при кристаллизации примеси переходят в твёрдую фазу в меньшем количестве по сравнению с расплавом. По мере перемещения зоны нагрева вдоль слитка примеси увлекаются расплавленной зоной и перемещаются на край слитка. При многократном повторении этого процесса получают металлы высокой чистоты.

В связи с возросшей потребностью в тугоплавких, жаростойких и коррозионностойких материалах большое значение приобрели методы *порошковой металлургии*. К порошковой металлургии относится группа технологических процессов производства металлических порошков или композиций на их основе и спекание из них изделий. Это даёт возможность перерабатывать тугоплавкие металлы, соединения и сплавы.

Глава 2

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ

2.1. Классификация сплавов

Большинство металлов в расплавленном состоянии растворяются и смешиваются друг с другом, а при охлаждении такая система затвердевает, образуя *сплав*.

Сплавы могут отличаться по своему составу и строению. Условно все сплавы можно разделить на три характерные группы:

- 1) эвтектические сплавы (эвтектики) или механическая смесь металлов;
- 2) твёрдые растворы;
- 3) интерметаллические соединения.

Эвтектический сплав характеризуется взаимной нерастворимостью металлов в твёрдом состоянии и *представляет собой упорядоченную механическую смесь кристаллов отдельных металлов*. Такой сплав образуют свинец - сурьма, висмут – кадмий, олово – цинк и др. Из бинарных сплавов эвтектический сплав является наиболее легкоплавким.

Твёрдыми растворами называют сплавы, образованные металлами близкими по химическим свойствам и *представляют собой однородные кристаллы в узлах кристаллической решетки, которых содержатся атомы разных металлов*. Твёрдые растворы образуют серебро и палладий, медь и никель, золото и платина и др.

Интерметаллические соединения - это химические соединения, которые образуются при взаимодействии атомов металлов в расплавленном состоянии. В структуре интерметаллических соединений содержатся кристаллы образовавшихся химических соединений. В таких соединениях у металлов не соблюдается валентность, проявляемая ими в соединениях с неметаллами. Например, магний и кальций дают интерметаллическое соединение Mg_4Ca_5 , золото и цинк – $AuZn$, Au_3Zn_5 , $AuZn_3$. В интерметаллических соединениях между атомами осуществляются ионные, ковалентные и металлические связи. Интерметаллические соединения с металлической связью обладают довольно высокой электропроводностью, хорошей теплопроводностью, металлическим блеском и другими свойствами, характерными для металлов.

Свойства сплавов (температура плавления, плотность, твёрдость, электропроводность и др.) зависят от его состава, поэтому сплавы по физическим свойствам сильно отличаются от свойств составляющих их металлов. Например, температуры плавления натрия и калия соответственно равны $97,5^{\circ}C$ и $62,3^{\circ}C$. Сплав, состоящий из 56% (масс.) натрия и 44% (масс.) калия, плавится при $19^{\circ}C$.

Изменяя состав и структуру сплавов, можно получать сплавы со специальными свойствами и различного назначения.

Кроме сплавов, состоящих только из металлов, существуют сплавы, образованные металлами и неметаллами. Из неметаллов в состав сплавов могут входить углерод, бор, сера, фосфор и др. Например, чугун и сталь представляют собой сплавы железа преимущественно с углеродом.

Металлы и их сплавы находят большое и разнообразное применение в народном хозяйстве и являются основой современной индустрии и мерилем уровня её развития.

2.2. Важнейшие сплавы железа

Основными конструкционными материалами практически во всех отраслях современного производства являются чёрные металлы, к которым относятся железо и его сплавы с углеродом – чугуны и стали. Широкое использование чёрных металлов обусловлено богатой сырьевой базой, относительной простотой производства и их высокими механическими свойствами.

Железо представляет собой твёрдый светло-серебристый металл, пластичный, легко поддаётся ковке, прокатке, штамповке и волочению. Плотность железа $7,78 \text{ т/м}^3$, температура плавления 1539°C , температура кипения 3200°C . Многие свойства железа существенно зависят от его чистоты.

В чистом виде при обычной температуре железо является химически стойким металлом, но при нагревании становится активным и реагирует с кислородом, серой, галогенами.

С углеродом при высоких температурах образует растворимый в металле карбид железа Fe_3C (цементит) с содержанием углерода 6,67% и температурой плавления 1550°C , а также два типа твёрдых растворов - феррит и аустенит. Железо так же образует многочисленные сплавы с другими металлами. Техническое железо на воздухе легко корродирует с образованием пористого слоя гидратированного оксида железа (II) $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

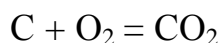
По распространённости металлов в природе железо занимает второе место после алюминия, но в свободном виде встречается только в метеоритах. В природе железо находится в виде различных оксидов. Минеральные породы, содержащие оксиды железа называются железными рудами. В зависимости от формы соединений различают следующие разновидности железных руд: *гематитовая руда* (красный железняк) – Fe_2O_3 , *бурый железняк* – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *магнитный железняк* – Fe_3O_4 , который можно рассматривать как состоящий из оксидов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, сульфидные руды FeS_2 – железный колчедан (пирит). Сульфидные руды для получения железа непригодны, так как сера, которая переходит в железо, придаёт ему свойство горячеломкости и плохо поддаётся прокату, вытягиванию и т.д.

Железные руды являются исходным сырьём для производства чугуна и стали. Металлургический цикл переработки железных руд делится на первичный и вторичный. При первичной переработке железной руды получают чугун, а при вторичном процессе получают сталь: руда → чугун → сталь → изделие.

Производство чугуна

Чугун представляет собой железоуглеродистый сплав, содержащий более 2,14% углерода. Чугун выплавляют в доменных печах. За счёт сгорания топлива создаются высокие температуры, которые обеспечивают восстановительные процессы оксидов железной руды, образование жидкого чугуна и отделение пустой породы в виде шлака. Подобный процесс получил название доменного процесса или доменной плавки. В верхнюю часть домы (колошник) подают слоями железную руду, кокс, флюсы (известняк, доломит). В нижнюю часть (горн) продувают противотоком воздух, нагретый предварительно до 600-800⁰ С. В доменной печи происходят следующие химические процессы:

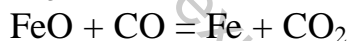
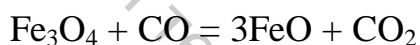
а) кокс сгорает до оксида углерода (IV), при этом выделяется большое количество тепла (1800-1900⁰ С), которое необходимо для расплавления железа, шлаков и проведения самой реакции:



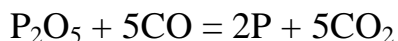
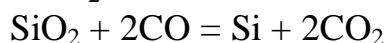
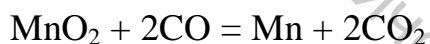
б) оксид углерода (IV) восстанавливается коксом до оксида углерода (II):



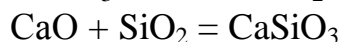
в) оксид углерода (II) восстанавливает, содержащиеся в руде оксиды железа:



Одновременно восстанавливаются оксиды других элементов, содержащихся в железной руде:



Содержащаяся в руде тугоплавкая примесь (оксид кремния) удаляется в виде шлака взаимодействием с оксидом кальция, который образуется при разложении известняка или доломита:



Одновременно с восстановлением оксидов железа происходит взаимодействие железа с углеродом с образованием карбида железа Fe₃C, который растворяется в чугуне. Часть углерода остаётся в виде графита.

Если в чугуне большая часть углерода находится в виде карбида, то такой чугун называется *белым*. Карбид железа придаёт излому образца характерный

белый цвет. *Белый чугун* твёрдый, хрупкий, плохо обрабатывается резанием. Его используют для переделки в сталь и называют передельным.

Если же большая часть углерода находится в чугуне в виде *графита*, то чугун называется *серым* (литейным), и на изломе имеет серый цвет. Он более мягок, менее хрупок и легко поддаётся механической обработке, обладает хорошими литейными и антифрикционными свойствами. Используется в станкостроении и автомобилестроении (станины, корпусные детали, зубчатые колёса, гильзы, блоки цилиндров, поршни и др. детали), для изготовления товаров массового потребления (ванны, раковины, отопительные батареи, посуда и др.).

В доменных печах получают три вида чугунов: *передельный (белый)*, *литейный (серый)* и *легированный*. Легированные чугуны содержат в своём составе легирующие металлы: алюминий, хром, никель и др. Легирующие добавки обеспечивают необходимые механические свойства и технологические характеристики. В настоящее время известно большое число марок легированных чугунов, имеющих повышенные износостойкость, жаростойкость, коррозионную стойкость, с низким коэффициентом трения. Из них изготавливают прокатные станы, коленчатые валы и детали двигателей автомобилей, паровые котлы, печную арматуру и др.

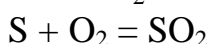
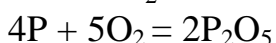
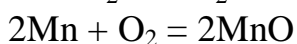
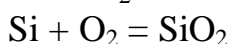
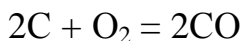
Побочными продуктами доменного процесса являются шлаки и колошниковый газ.

Шлаки используются при производстве гравия, щебня, цемента, шлаковой ваты; колошниковый газ - для обогрева воздухонагревателей.

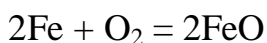
Производство стали

Сталь – это железуглеродистый сплав, содержащий менее 2,14% углерода.

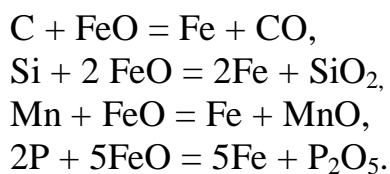
Для производства стали используют передельный чугун. Процесс переработки чугуна в сталь заключается в уменьшении содержания в нём углерода, кремния, марганца и полном удалении таких примесей как сера и фосфор. Это достигается окислением этих компонентов кислородом:



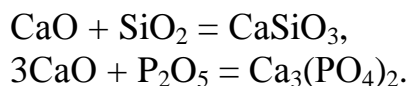
При окислении углерода и примесей часть металлического железа окисляется до оксида железа FeO.



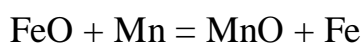
Образовавшийся оксид железа (II) тоже принимает участие в окислении примесей:



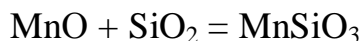
Оксиды кремния и фосфора переводят в шлаки, используя флюсы, содержащие оксид кальция:



Для уменьшения потерь железа, образующийся оксид железа (II) регенерируют, то есть восстанавливают до железа, добавляют ферромарганец (так называемый раскислитель):



Оксид марганца переводят в шлак с помощью песка:



Переработка чугуна в сталь требует больших затрат тепловой энергии и осуществляется тремя методами: кислородно-конверторным, мартеновским и электросталеплавильным.

Кислородно-конверторный метод заключается в том, что окисление углерода и примесей проводят в специальных аппаратах-конверторах продуванием воздуха через расплавленный чугун (нижнее дутьё) или кислорода над расплавом (верхнее дутьё). Вследствии экзотермичности реакций окисления компонентов шихты не требуется притока тепла из вне. При этом обеспечивается нагрев стали, выпускаемой из конвертора, до 1600 – 1650⁰С, что значительно выше температуры заливаемого чугуна (1250 – 1400⁰С).

Мартеновский процесс проводят в мартеновских печах, которые представляют собой крупные сталеплавильные агрегаты сложной конструкции с большим количеством различных дополнительных устройств. В качестве источника тепла используются реакции сгорания непосредственно в печи газообразного и жидкого топлива (природный газ, мазут, смесь коксового и доменного газов). Основным компонентом шихты является чугун с добавкой стального лома (скрапа) и железной руды для окисления примесей в чугуне. Процесс выплавки стали длится 5 - 6 часов. В течение этого времени периодически берут пробы расплавленной стали, определяют её состав и вносят необходимые компоненты в виде ферросплавов (сплавов железа с различными металлами и неметаллами, такими, как никель, марганец, молибден, вольфрам, хром, кремний и др.).

Но несмотря на крупные капитальные затраты, связанные со строительством, значительная доля стали выплавляется мартеновским способом и отказываться от него экономически не выгодно.

В *электросталеплавильном* методе выплавка стали основана на использовании энергии электрического тока для нагрева, расплавления и поддержания металла в расплавленном состоянии. При электроплавке выделение тепла не связано с использованием окислителей. Плавку можно вести в любой атмосфере (окислительной, восстановительной, инертном газе) и при различном давлении (в вакууме, при атмосферном или повышенном). В электрометаллургических печах можно быстро достичь более высокой температуры, что позволяет вводить большое количество легирующих добавок и получать более тугоплавкие стали.

В настоящее время более 60% от всей массы, выплавляемой в мире стали, получают кислородно-конверторным способом, около 25% - электросталеплавильным и около 20% - мартеновским методом.

Новейшим направлением в производстве стали является прямое восстановление железной руды водородом, природным или генераторным газом, минуя доменные процессы. При этом получают губчатое железо, состав которого в отличие от доменного чугуна очень близок к стали.

В зависимости от состава шихты и метода выплавки получают стали различного химического состава и назначения.

По *химическому составу* стали делят на *углеродистые* и *легируемые*. Легируемые стали кроме элементов, входящих в углеродистые стали, содержат легирующие элементы, такие как никель, хром, ванадий, вольфрам, молибден, титан и др. Легирующие элементы улучшают свойства стали. Так, хром повышает твёрдость, прочность и устойчивость к действию кислот; никель – механическую прочность и вязкость; титан – термостойкость; молибден улучшает механические свойства.

По *назначению* стали подразделяются на инструментальные, конструкционные и стали специального назначения.

Конструкционные углеродистые стали предназначены для изготовления деталей машин, приборов, строительных и других конструкций. Их используют для производства кровельного железа, жести, стального листа, мягкой проволоки, деталей, изготавливаемых методом проката (балки, рельсы, трубы) или методом литья. Конструкционные *легируемые* стали с содержанием легирующих элементов от 2,5 до 10% применяют в производстве шарикоподшипников, деталей транспортных машин (валы, поршни, шестерни), химической аппаратуры, корпусов летательных аппаратов, газовых турбин, реактивных и ракетных двигателей.

Инструментальные стали применяют для изготовления режущего, штампового и измерительного инструмента. Инструментальные стали могут быть высокоуглеродистыми или легируемыми. Они характеризуются высокой твёрдостью, достаточной вязкостью и большой износо- и теплостойкостью. Из них изготавливают резцы, свёрла, фрезы, штампы, рабочие детали измерительных инструментов.

Стали специального назначения обладают специальными свойствами: коррозионной стойкостью (нержавеющие), износостойкостью,

теплостойкостью, жаропрочностью, полупроводниковыми и магнитными свойствами и т.д. Специальные свойства обусловлены определённым соотношением компонентов сплава, особенностями строения элементов, входящих в его состав и структурным состоянием.

2.3. Алюминий и его сплавы

Алюминий относится к числу важнейших лёгких цветных металлов. По масштабам производства и потребления он занимает второе место среди всех металлов (после железа) и первое место среди цветных металлов.

Алюминий – твёрдый серебристо-серый металл. Легко поддаётся ковке, прокатке, волочению и резанию. Плотность алюминия $2,7 \text{ т/м}^3$, температура плавления $660,2^\circ\text{C}$, температура кипения 2520°C . Он очень пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в проволоку. В расплавленном состоянии он текуч и легко поддаётся литью.

Алюминий отличается высокими тепло- и электропроводностью, которые зависят от его чистоты. Для алюминия высокой степени чистоты электропроводность составляет 65% от электропроводности меди.

Алюминий является химически активным металлом. Он легко окисляется кислородом воздуха, образуя прочную поверхностную плёнку оксида алюминия Al_2O_3 , которая обуславливает его высокую коррозионную стойкость. В мелко раздробленном состоянии и при нагревании на воздухе он воспламеняется и сгорает, реагирует с серой и галогенами, с углеродом образует карбид Al_4C_3 , а с азотом - нитрид AlN . Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации. Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. Как амфотерный металл алюминий растворяется в сильных кислотах и щелочах.

По содержанию в земной коре (8,8%) алюминий занимает третье место после кислорода и кремния. В свободном виде алюминий в природе не встречается, он входит в состав многочисленных горных пород в виде алюмосиликатов: ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Промышленными рудами для получения алюминия являются бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые содержат примеси соединений железа и кремния. Используя амфотерность Al_2O_3 , бокситы очищают от примесей, и тщательно очищенный и обезвоженный Al_2O_3 – глинозём растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 и подвергают процессу электролиза. Полученный металл очищают электролитическим рафинированием.

Вследствие невысоких прочностных характеристик алюминий применяется для изготовления ненагруженных деталей и элементов конструкций, главными эксплуатационными свойствами которых являются тепло- и электропроводность, коррозионная стойкость, небольшая масса.

Алюминий в чистом виде используют в ядерной энергетике, полупроводниковой электронике, радиолокации, для изготовления кабелей,

фольги, отражающих поверхностей рефлекторов и зеркал, серебряной краски. В металлургической промышленности алюминий применяют в качестве восстановителя при получении металлов (алюминотермия), раскисления стали, для сварки отдельных деталей.

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2$ применяют для протравливания тканей перед крашением, дубления кож, в производстве бумаги. Al_2O_3 (корунд) применяют как абразивный материал для шлифовки и полировки металлов и как адсорбент. Многие драгоценные камни – рубин, сапфир, аметист, которые являются разновидностями корунда, окрашены примесями и применяются в ювелирном деле.

Данные о применении алюминия в технике и народном хозяйстве представлены в таблице 4.

Таблица 4

Применение алюминия в народном хозяйстве

Отрасль	Основные направления применения	Потребление, %
Транспорт	Авиоконструкции, двигатели, трубы, корпуса судов, отделка вагонов	18 - 21
Строительство	Ангары, конструкционные детали зданий, рамы, хранилища химической продукции	24 - 30
Электротехническая промышленность	Кабели, шинопроводы, конденсаторы, выпрямители, электропровода	12 - 14
Машино- и приборостроение	Моторы, блоки цилиндров, насосы, картеры, кино-, фотоаппаратура, контрольно-измерительная аппаратура	5 - 7
Тара и упаковочные материалы	Фольга для пищевых продуктов, ёмкости для консервирования	14 - 17
Предметы домашнего обихода	Посуда, столовые приборы, мебель, бытовые, художественные и декоративные изделия	7 - 10
Прочие потребители		до 10

Основные количества алюминия идут на производство сплавов, которые получили широкое применение в машино- и авиостроении.

Для легирования алюминия применяют медь, магний, кремний, марганец, цинк и другие металлы. Сплавы на основе алюминия подразделяются на два типа – *деформируемые* и *литейные*. Из деформируемых сплавов нормальной прочности наибольшее значение имеют *дуралюмины* – сплавы алюминия с медью, марганцем и магнием. Марганец повышает коррозионную стойкость и улучшает механические свойства дуралюминов. Они применяются для изготовления методами прокатки и штамповки изделий различного профиля (листы, стержни, панели, трубы, проволока, ёмкости и др.). Широко используются дуралюмины в авиации, из них изготавливают лопасти винтов, несущие элементы фюзеляжей самолётов, заклёпки и др.

Для изготовления деталей методом литья применяют литейные сплавы алюминия: Al – Si, Al – Cu, Al – Mg. Лучшими литейными свойствами в этой группе обладают сплавы алюминия с кремнием – *силумины*. Силумины хорошо обрабатываются резанием, свариваются и используются для отливки деталей ответственного назначения (корпусов компрессоров, блоков, поршней цилиндров и др.).

Сплавы алюминия с магнием – *магналины* отличаются высокой коррозионной стойкостью, прочностью, обрабатываются резанием. Их применяют в авиационной промышленности для изготовления нагруженных деталей, эксплуатируемых во влажном воздухе.

2.4. Медь и её важнейшие сплавы

Медь относится к малоактивным металлам, что обуславливает нахождение её в природе в свободном состоянии в виде самородков. Однако их содержание в земной коре мало и составляет $1 \cdot 10^{-2}$ вес.%. Медь в природе встречается также в виде соединений: куприт Cu_2O , халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) CuS_2 , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, лазурит $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, яшма и другие карбонаты.

Медь – ковкий тягучий металл красного цвета, плавится при температуре 1083°C . Химически медь малоактивна, в электрохимическом ряду напряжений стоит правее водорода и вытесняется многими металлами из растворов солей, с разбавленными кислотами не реагирует. Растворяется в HNO_3 и в концентрированной H_2SO_4 , но при этом водород не восстанавливается. В соединениях медь проявляет степень окисления +1 и +2. С кислородом медь образует два оксида: оксид меди (I) Cu_2O – красного цвета и оксид меди (II) CuO – чёрного цвета. CuO устойчив при низких температурах, а при нагревании переходит в Cu_2O ($4\text{CuO} \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$).

Главными достоинствами меди являются высокие тепло- и электропроводность, пластичность, коррозионная стойкость. К недостаткам меди относят низкие литейные свойства и плохую обрабатываемость резанием. С целью придания необходимых механических и технологических свойств осуществляют легирование меди, получая сплавы различные по химическому составу и свойствам. Свыше 50% меди применяется в электротехнической промышленности; около 30 – 40% – для изготовления сплавов, химической аппаратуры, труб, арматуры; остальное количество идёт для производства пигментов, микроудобрений, ядохимикатов, катализаторов.

Важнейшими сплавами меди являются: латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы. *Латуни* – сплавы меди, в которых главным легирующим элементом является цинк. *Бронзы* – сплавы меди с оловом, алюминием, бериллием, хромом и др компонентами. По основному легирующему компоненту бронзы подразделяют на оловянные, алюминиевые, хромовые, берилловые и др. Самой распространённой является оловянная бронза, её используют в производстве пружин, антифрикционных деталей, арматуры, работающей в морской и пресной воде, посуды, художественных и других изделий.

В *медно-никелевых* сплавах главным легирующим элементом является никель. К *конструкционным* медно-никелевым сплавам относятся мельхиор и нейзильберы. *Мельхиор* – сплав меди, содержащий 20 – 30% никеля и другие легирующие элементы (железо, марганец). *Нейзильберы* содержат 5 – 35% никеля и 13 – 45% цинка. Они отличаются высокой коррозионной стойкостью и имеют красивый серебристый цвет. Их применяют для изготовления монет, деталей точной механики, медицинского инструмента, телефонной аппаратуры, столовой посуды, художественных изделий, в ювелирном деле и др. К *электротехническим* медно-никелевым сплавам относятся *константан*, содержащий 40% никеля и 1,5% марганца; *манганин*, содержащий 3% никеля и 12% марганца и термопарный сплав *копель*, содержащий 43% никеля и 0,5% марганца. Они отличаются высокой термоэлектродвижущей силой в термопарах, малым коэффициентом расширения, постоянным электросопротивлением. Их применяют в электротехнике в виде лент и проволоки, эталонов сопротивления, термопар, нагревательных и измерительных приборов. Используются в технике и другие медно-никелевые сплавы.

Очень большая пластичность, высокая электро- и теплопроводность делают медь и её сплавы весьма важными для современной техники, но высокая стоимость меди и её малое содержание в земной коре заставляют всячески её экономить и бережно расходовать.

В связи с развитием авиационной и космической техники, атомной энергетики возрастает потребность в материалах повышенной прочности, с высокой температурой плавления (выше 1500⁰С). Поэтому особый интерес представляют многие другие металлы и их сплавы. В настоящее время среди тугоплавких металлов широко используют титан, вольфрам, тантал, рений, цирконий и другие металлы, и сплавы на их основе.

2.5. Коррозия металлов и сплавов

Большинство металлов, приходя в соприкосновение с окружающей средой, подвергаются поверхностному разрушению, превращаясь в оксиды, гидроксиды и другие соединения.

Самопроизвольное разрушение металлов, вызываемое химическим взаимодействием с окружающей средой, называется коррозией.

По механизму химических процессов различают два типа коррозии: *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия развивается под действием сухих газов или жидкостей, которые не проводят электрический ток (бензин, керосин, галогензамещённые и др.). Этот вид коррозии встречается сравнительно редко. Её можно наблюдать при высокотемпературной обработке металлов; ей подвергаются детали и узлы машин, работающих при высоких температурах (двигатели поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели), а также другие узлы и детали. При химической коррозии происходит окислительно-восстановительная реакция, при которой электроны от металла

(восстановителя) непосредственно переходят к окислителю (например, кислороду).

Большинство металлов окисляются кислородом воздуха и на их поверхности образуются оксидные плёнки, которые часто препятствуют дальнейшему окислению и называются защитными.

Для того чтобы оксидная плёнка обладала защитными свойствами, она должна покрывать металл сплошь. Такие оксидные плёнки, не имеющие механических повреждений, препятствуют проникновению к металлу, как газов, так и жидкостей, и защищают металл от разрушения. Например, у алюминия, хрома, цинка, никеля и др. образуются хорошие защитные плёнки, благодаря чему они в атмосферных условиях являются коррозионно-стойкими, несмотря на их химическую активность. У железа оксидная плёнка пористая, легко отделяется от поверхности и поэтому не способна защитить металл от дальнейшего разрушения.

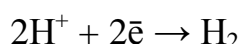
Электрохимическая коррозия - это разрушение металла при взаимодействии с электролитом в водном растворе или расплаве с возникновением в системе электрического тока.

В этом случае имеют место процессы, аналогичные тем, которые протекают при работе гальванического элемента.

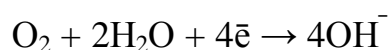
Электрохимическая коррозия является более распространённой, так как в технике обычно применяются не чистые металлы, а их сплавы, содержащие примеси различной активности. Сам металл и, содержащиеся в нём, примеси являются электродами, а природная вода, а также влага, конденсирующаяся на металлической поверхности, в которой всегда есть ионы водорода H^+ , растворены CO_2 , кислород и другие электропроводящие примеси, играет роль электролита.

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами – загрязнения, примеси и вообще участки металла, имеющие больший положительный потенциал. Как и в обычных гальванических элементах, разрушается более активный металл. Электроны переходят от более активного к менее активному металлу (проводнику) и более активный металл корродирует. На катодах в зависимости от кислотности среды электролита могут протекать процессы восстановления ионов водорода или восстановления молекул кислорода, растворённого в электролите:

если $pH \leq 7$, то на катоде (+) восстанавливаются ионы водорода и такая коррозия называется коррозией с водородной деполяризацией;



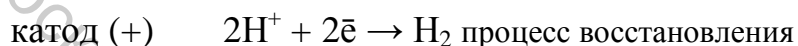
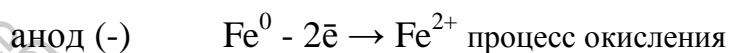
если $pH \geq 7$, то на катоде (+) восстанавливаются молекулы кислорода и такая коррозия называется коррозией с кислородной деполяризацией.



В качестве примера коррозии с водородной деполяризацией рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты. При таком контакте возникает гальванический элемент:

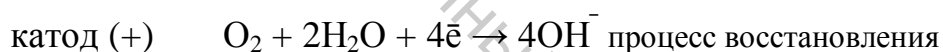
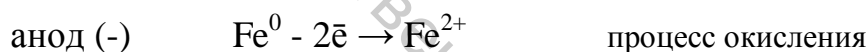
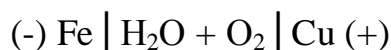


Более активный металл железо является анодом, а менее активная медь - катодом. Железо посылает электроны атомам меди, переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а ионы водорода H^+ восстанавливаются на меди:



Перешедшие в раствор ионы Fe^{2+} соединяются с ионами хлора Cl^- , образуя соль FeCl_2 .

При контакте железа с медью в нейтральной среде в атмосферных условиях происходит коррозия с кислородной деполяризацией, возникает гальванический элемент:



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



Гидроксид железа (III) частично отщепляет воду:



Это приводит к образованию бурой ржавчины, состоящей в основном из $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также продукта его разложения $\text{FeO}(\text{OH})$.

Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара, а также зависит от температуры. С ростом температуры коррозия сильно возрастает.

На образование микрогальванопар влияют не только примеси, но и всякая другая физическая и химическая неоднородность металлов и растворов электролитов. Например, механическая обработка изменяет электродный потенциал, поэтому соприкосновение двух участков металла (деформированного и недеформированного) достаточно для появления разности потенциалов, что вызывает коррозию деформированного участка поверхности. Электрохимическая коррозия возможна и тогда, когда какой-нибудь металл находится в контакте одновременно с различными растворами электролитов, отличающихся друг от друга или химическим составом, или концентрацией, или температурой.

Методы защиты от коррозии

Коррозия наносит большой ущерб народному хозяйству. Ежегодно безвозвратно теряется металла около 10% от его мирового производства. Ввиду таких больших потерь металла от коррозии, разрабатываются различные меры по увеличению работоспособности металлических изделий в различных средах. Исходя из того, что наиболее распространённой является электрохимическая коррозия, большинство методов защиты учитывают, прежде всего, этот тип коррозии.

Для защиты металлов от коррозии применяются следующие методы:

1. Антикоррозионное легирование.
2. Неметаллические покрытия.
3. Металлические покрытия.
4. Электрохимическая защита.
5. Защита путём изменения коррозионной среды.

1. *Антикоррозионное легирование* применяется для защиты металлов от наиболее распространённого и вредного вида химической коррозии – газовой коррозии. Для снижения коррозии в состав компонентов сплава вводят легирующие добавки (хром, марганец, кремний и др.), повышающие жаростойкость.

2. *Неметаллические покрытия* делят на неорганические и органические. Этот метод заключается в изоляции защищаемого металла от влаги, так как при отсутствии её гальванический элемент не возникает, а значит, не будет и коррозии.

Из неорганических покрытий применяются фосфатные и оксидные плёнки на железе. При кипячении железа в растворах солей фосфорной кислоты (обычно солей Fe и Mn) получают фосфатные плёнки, хорошо защищающие от атмосферной коррозии.

К органическим покрытиям относят покрытие поверхности металлов лакокрасочными материалами (лаками, красками, эмалями и др.).

Лаками называют растворы плёнкообразующих веществ в органических растворителях, не содержащие пигментов и наполнителей. При испарении растворителя (высыхании) они образуют на поверхности прозрачные покрытия.

Эмали представляют собой суспензии пигментов (или смеси пигментов с наполнителями) в лаках. Горячие эмали – покрытие из эмали, которое наносят на металлические изделия, а затем обжигают, на поверхности металла образуется непрозрачное цветное покрытие. Их применяют для защиты металлов от коррозии или с декоративной целью.

Краски – лакокрасочные материалы, состоящие из плёнкообразующего вещества и тонкодисперсных пигментов. Свойства краски зависят от плёнкообразующего вещества, а также от природы и содержания пигментов, наполнителей, пластификаторов, растворителей и др. добавок. Краски применяют для защиты зданий, железнодорожных мостов, вагонов, станков, сельскохозяйственной и бытовой техники и т.д.

3. *Металлические покрытия* по характеру защитного действия делятся на *анодные* и *катодные* покрытия. К анодным относятся такие покрытия, в которых покрывающий металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищённый, т.е. стоит выше него в ряду напряжений. Примером анодного покрытия может служить покрытие железа цинком. При нарушении целостности покрытия в случае доступа влаги возникает гальванический элемент, в котором анод – цинк разрушается, катод – железо остаётся защищённым до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой. Покрытия из менее активного металла называются катодными. В этом случае при нарушении целостности покрытия будет корродировать защищаемый металл. Для железа катодными покрытиями являются медные, никелевые, свинцовые, серебряные и других металлов.

4. *Электрохимическая защита*. В промышленности, когда защищаемая конструкция (лопости турбин, подводные части кораблей, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская вода, почвенная влага), применяют *протекторную защиту*. Этот метод заключается в том, что к защищаемой металлической конструкции присоединяют непосредственно или с помощью проводника пластины более активного металла, чем металл защищаемой конструкции. В образовавшейся гальванической паре защищающий металл – протектор является анодом, а защищаемая металлическая конструкция – катодом. В большинстве случаев в качестве протектора применяется цинк.

5. В других случаях применяют *катодную защиту*, которая заключается в том, что защищаемую металлическую конструкцию присоединяют к отрицательному полюсу (катоде) внешнего источника тока. Защитное действие осуществляется благодаря повышению концентрации электронов в поверхностном слое металла, что исключает возможность его анодного разрушения.

6. *Защита путём изменения коррозионной среды* применяется в том случае, когда покрытия и другие методы защиты металлов от коррозии неприемлемы. В таких случаях скорость коррозии можно уменьшить введением в незначительном количестве (0,1 – 0,5%) в коррозионную среду *ингибиторов* – веществ, замедляющих коррозию. К числу ингибиторов относятся многие вещества органического и неорганического происхождения, например, альдегиды, белки, нитрат натрия NaNO_3 , бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. Раствор кислоты, к которой добавлен ингибитор кислотной коррозии, теряет свою агрессивность по отношению к металлам, но не меняет свойств кислоты. Ингибированная кислота в то же время действует и на оксиды, и на гидроксиды металлов, растворяя их. Происходит это вследствие того, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие плёнки, которые выводят из строя коррозионные микро пары, и препятствуют катодному или анодному процессу или обоим вместе. Такое свойство ингибиторов позволяет применять их при очистке от ржавчины металлических изделий, при освобождении котлов от накипи и т.д.

Глава 3

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Неметаллические материалы неорганической природы были первыми материалами, которые использовал человек для изготовления орудий труда. Каменный топор впервые открыл эру техники. В последующие века применение неорганических материалов было вытеснено бурным развитием производства металлов, и их применение в основном ограничивалось строительством.

В настоящее время интерес к неорганическим материалам вновь возрастает и это связано с их разнообразными свойствами. Среди неорганических материалов есть самые твёрдые – алмаз, корунд, нитрид бора, и относительно мягкие – графит; прозрачные – стекло; огнеупорные – керамика и др. Регулируя состав стёкол и керамических материалов можно получать композиционные материалы с необходимыми эксплуатационными свойствами.

3.1. Общая характеристика неметаллов

Неметаллические неорганические материалы состоят из *неметаллов* и их соединений (за исключением большинства соединений углерода, относящихся к органическим).

К *неметаллам* относят *электроотрицательные элементы*, способные сравнительно легко присоединять электроны и образовывать анионы. Это элементы главных подгрупп: благородные газы, галогены, подгруппа кислорода (кроме полония), азот, фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор и водород.

Неметаллы образуют литосферу, гидросферу и атмосферу Земли. Они составляют более 84% от массы почвы, 98,5% от массы растений и 97,6% от массы человека. Шесть неметаллов – углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера – являются *органогенными элементами*, так как входят в состав молекул белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот и др. биомолекул. Воздух, которым мы дышим, состоит из смеси газов, образованных неметаллами (кислород O_2 , азот N_2 , углекислый газ CO_2 , аргон Ar и другие благородные газы).

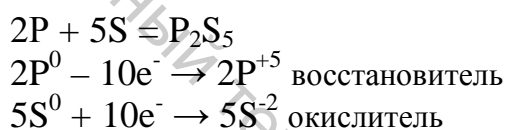
При обычных условиях элементы-неметаллы образуют простые вещества, которые находятся в разных агрегатных состояниях: газы (кислород O_2 , азот N_2 , хлор Cl_2 , гелий He и др.), жидкости (бром Br_2), твёрдые вещества (углерод C , кремний Si , сера S , фосфор P и др.). Твёрдые неметаллы образуют менее плотно упакованную структуру, чем у металлов. Кристаллическая решётка неметаллов состоит из атомов, которые связаны ковалентными связями, и, как правило, нет свободных электронов. Такая кристаллическая решётка называется атомной. В связи с этим твёрдые вещества-неметаллы плохо проводят электрический ток, тепло и не обладают пластичностью.

Среди неметаллов два элемента – водород и гелий – относятся к s-семейству, все остальные принадлежат к p-семейству.

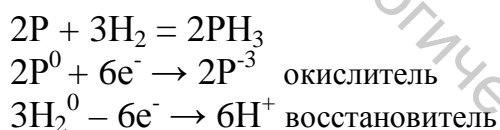
В отличие от атомов металлов, на внешнем электронном слое большинства атомов неметаллов, содержится от 4 до 8 электронов. Поэтому для атомов неметаллов более характерной является способность присоединять электроны для завершения электронного октета – конфигурации ns^2np^6 . Способность атомов неметаллов присоединять, недостающее до октета число электронов на внешнем электронном слое, характеризует его *степень окисления*. Степень окисления у неметаллов может изменяться от –4 до –1.

Способность присоединять электроны обуславливает *окислительные свойства неметаллов*. В периодах окислительные свойства увеличиваются слева направо, а в подгруппах – уменьшаются сверху вниз. Это обусловлено тем, что в периодах слева направо увеличиваются электроотрицательность и сродство к электрону, а в главных подгруппах сверху вниз эти характеристики элементов уменьшаются. Любой неметалл выступает в роли восстановителя в реакциях с теми неметаллами, которые имеют более высокую электроотрицательность (ЭО).

В химических реакциях практически все неметаллы могут выступать как в роли окислителей, так и в роли восстановителей. Это зависит от того, с каким веществом взаимодействует неметалл. Например:

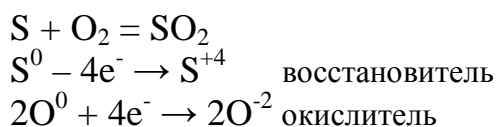


В этой реакции сера – окислитель, а фосфор – восстановитель, так как ЭО фосфора меньше ЭО серы.

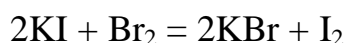


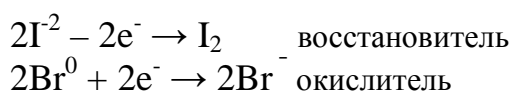
В этой реакции ЭО фосфора больше ЭО водорода, поэтому фосфор – окислитель, а водород – восстановитель.

При взаимодействии с кислородом все неметаллы кроме фтора выступают в роли восстановителей, так как ЭО кислорода больше ЭО всех других неметаллов.

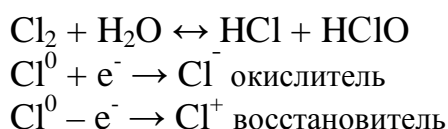


На разной окислительной активности основана способность одних неметаллов, вытеснять другие из растворов их солей. Например, бром, как более сильный окислитель, вытесняет йод в свободном виде из раствора йодида калия:





Существуют также реакции, в которых один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Их называют реакциями диспропорционирования. Например:



Важнейшими соединениями неметаллов являются оксиды и гидроксиды. Оксиды неметаллов делят на две группы: *несолеобразующие* и *солеобразующие оксиды*.

К несолеобразующим оксидам относятся: SiO, N₂O, NO, CO.

Все остальные оксиды неметаллов являются солеобразующими. Например: SiO₂, N₂O₅, CO₂, SO₂, SO₃, P₂O₅, Cl₂O₇ и др. Солеобразующие оксиды называют *ангидридами кислот* и относятся к типу *кислотных оксидов*.

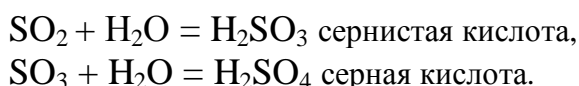
Все кислотные оксиды, кроме SiO₂, растворимы в воде и при этом образуются гидраты оксидов – гидроксиды, которые являются кислотами.

Например: CO₂ + H₂O = H₂CO₃ угольная кислота, $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$

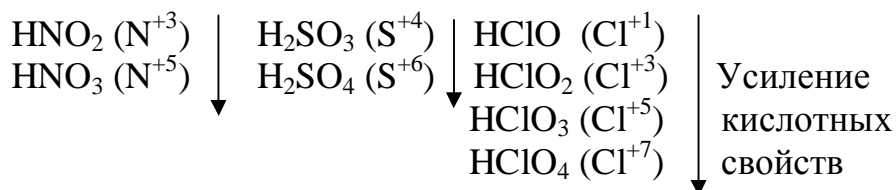
N₂O₅ + H₂O = 2HNO₃ азотная кислота, $\text{HO}-\underset{\text{O}^{-}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=\text{O}$

P₂O₅ + 3H₂O = 2H₃PO₄ фосфорная кислота, $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \text{HO} \end{array}$

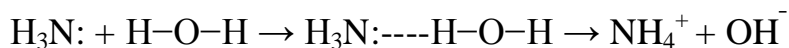
Некоторые неметаллы образуют две и более кислородсодержащих кислот, например:



Если неметалл образует две или более кислот, то сила этих кислот увеличивается с увеличением степени окисления неметалла:



Неметаллы могут образовывать водородные соединения, которые характеризуются различным отношением к воде. Метан (CH₄) и силан (SiH₄) в воде плохо растворяются. Хорошая растворимость аммиака (NH₃) в воде обусловлена возникновением межмолекулярных водородных связей за счёт того, что донорная способность молекулы аммиака выражена сильнее, чем у воды:



Возникающие при этом гидроксид-ионы создают щелочную реакцию раствора аммиака в воде.

При растворении в воде сероводорода H_2S , селеноводорода H_2Se , теллуридоворода H_2Te и галогеноводородов (HF , HCl , HBr и HI) образуются кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения.

Неметаллы и их соединения находят широкое применение в металлургии чёрных и цветных металлов, в строительстве в виде кислородных соединений кремния, в сельском хозяйстве как удобрения и кормовые добавки, в формации, космической технике, транспорте и т.д. Свойства материалов и их применение определяются свойствами входящих в них неметаллов и их соединений.

Наиболее широкое применение в производстве товаров народного потребления имеют неорганические материалы, в состав которых входит углерод и кремний.

3.2. Углерод и его важнейшие неорганические соединения

Углерод, его важнейшие свойства и применение

Нахождение в природе. Углерод является одним из важнейших элементов в природе. В земной коре содержится 0,023% углерода по массе и находится в природе, как в свободном состоянии, так и в виде соединений.

В свободном состоянии углерод встречается в виде двух аллотропных модификаций: алмаза и графита. Алмазы встречаются на Земле крайне редко. Самый большой из найденных алмазов – *Куллинан* имеет массу 621,2 г. Графит встречается в природе в виде залежей.

Из неорганических соединений углерода самыми распространёнными являются *карбонаты*, которые входят в состав минералов. Основными минералами являются: *кальцит*, *мел*, *известняк*, *мрамор* (все они состоят из CaCO_3); *магнезит* MgCO_3 ; *доломит* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; *сидерит* или *железный шпат* FeCO_3 и *малахит* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Углерод входит в состав горючих ископаемых: *каменного угля*, *нефти*, *торфа*, *сланца* и *природного газа*. Его соединения составляют основу живой природы – флоры и фауны.

Углерод в виде оксида углерода (IV) CO_2 (*углекислый газ*) входит в состав атмосферы (0,03% по объёму). Растения поглощают на свету CO_2 , воду и минеральные соли с образованием углеводов, белков и жиров. Этот процесс называется *фотосинтезом*. В то же время содержание углекислого газа в атмосфере постоянно пополняется за счёт жизнедеятельности животных и растений, промышленной деятельности человека, процессов разложения органических соединений и вулканических извержений. В результате происходит постоянный круговорот углерода в природе.

Углерод распространён и в открытом космосе. Метан CH_4 и углекислый газ CO_2 обнаружены в составе почти всех планет Солнечной системы и Солнца. Установлено присутствие углерода и его соединений в звёздах, кометах и метеоритах. Углерод в звёздном веществе представляет продукт термоядерного синтеза, который происходит в космосе.

Физические свойства. Аллотропные модификации углерода алмаз и графит имеют одинаковый химический состав, но резко отличаются друг от друга по строению кристаллической решётки и физическим свойствам.

Алмаз – прозрачное, самое твёрдое из всех природных веществ. Высокая твёрдость алмаза обусловлена особой структурой его кристаллической решётки. Кристаллическая решётка алмаза имеет тетраэдрическое строение (рис. 6). В вершинах тетраэдра находятся атомы углерода, которые затрачивают все четыре валентных электрона на образование ковалентных связей с другими атомами углерода. Расстояние между всеми атомами углерода одинаковое и все связи эквивалентны и очень прочные. Алмаз не проводит электрический ток, так как в его кристаллической решётке отсутствуют свободные электроны.

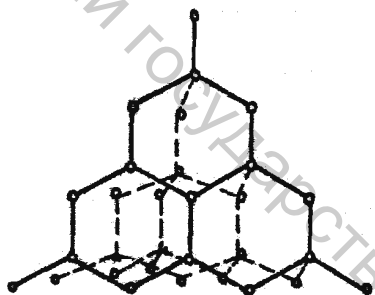


Рис.6. Строение кристаллической решётки алмаза

При нагревании без доступа воздуха выше 1000°C алмаз превращается в графит. А при очень высоком давлении (выше $2 \cdot 10^{10}$ Па) и нагревании без доступа воздуха из графита может быть получен искусственный алмаз.

Графит – мягкое тёмно-серое вещество с металлическим блеском. В графите атомы углерода расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку. Кристаллическая решётка графита представлена на рис. 7.

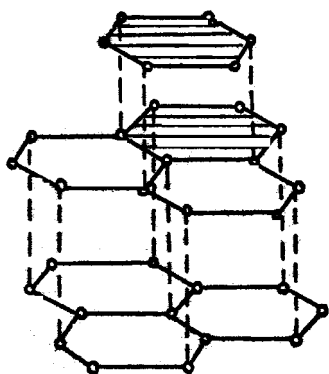


Рис.7. Строение кристаллической решётки графита

В кристаллической решётке графита каждый атом углерода образует три ковалентные связи с атомами углерода, расположенными в том же слое, а четвёртый валентный электрон образует связь с атомом углерода соседнего слоя. Расстояние между атомами углерода, лежащими в разных слоях больше, чем между атомами одного слоя, поэтому связь между атомами углерода

внутри слоя более прочная и свойства графита сильно различаются по разным направлениям. Способность графита оставлять след на бумаге связана с разрывом более слабых межслойных связей по плоскостям скольжения. Наличие относительно свободных электронов, образующихся при разрыве более слабых связей, обуславливает электропроводность графита, но она хуже, чем у металлов.

В состав древесного угля, сажи и кокса входят очень мелкие кристаллики графита (аморфный углерод). Эти вещества содержат много примесей и имеют большую пористую поверхность. Благодаря пористой поверхности древесный уголь способен поглощать значительные количества других веществ (газов, паров и растворов) и удерживать их на своей поверхности. Это явление называется *адсорбцией*. Вещества, которые способны поглощать другие вещества называются *адсорбентами*. Древесный уголь, обработанный паром, называют *активированным*.

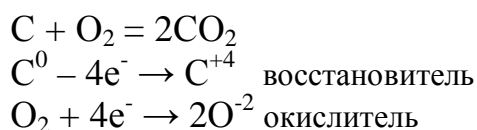
Помимо алмаза и графита синтезированы разновидности алмаза – *карбин*, молекулы которого имеют линейную структуру, и *фуллерены*, образующие шарообразные молекулы из 28 – 94 атомов углерода, соединенных ковалентными связями.

Химические свойства. Атом углерода находится во втором периоде, в главной подгруппе IV группы, имеет порядковый номер 6, атомную массу - 12. Электронная формула атома углерода - $1s^2 2s^2 2p^2$. Атом углерода образует с другими элементами преимущественно ковалентные связи.

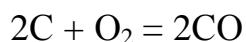
В нормальных условиях углерод инертен, но при высокой температуре он взаимодействует со многими веществами. Самой реакционноспособной формой является аморфный углерод, менее активен графит и самый инертный – алмаз.

При взаимодействии с кислородом и другими более электроотрицательными элементами углерод проявляет *восстановительные* свойства.

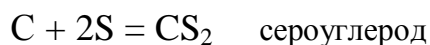
Углерод горит на воздухе с выделением большого количества тепла и образованием оксида углерода (IV) или углекислого газа:



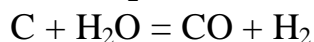
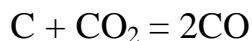
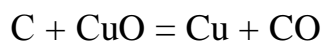
При недостатке кислорода образуется оксид углерода (II), или угарный газ CO:



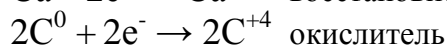
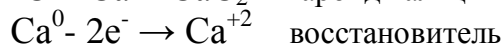
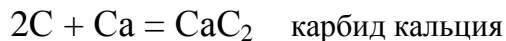
При высокой температуре углерод взаимодействует с серой, хлором и другими галогенами:



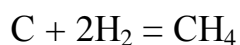
Углерод может восстанавливать металлы и неметаллы из их оксидов:



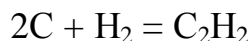
При взаимодействии с металлами и водородом углерод проявляет окислительные свойства:



С водородом углерод взаимодействует только при высокой температуре и в присутствии катализатора (Ni или Pt). Так, при температуре 600 – 1000°C образуется главным образом метан CH₄:



при 1500 – 2000°C - ацетилен:



Варьируя температуру и давление можно получать и другие углеводороды, например этан C₂H₆ и бензол C₆H₆.

Применение. Алмаз применяется при изготовлении наконечников для бурения и обработки твёрдых сплавов, при резании стекла, а также для изготовления специальных шлифовальных порошков. Хорошо отшлифованные прозрачные кристаллы алмаза называются бриллиантами и являются драгоценными камнями, которые используются для изготовления ювелирных изделий.

Графит широко применяется в электротехнике для изготовления электродов, идёт на изготовление тиглей для переплавки металлов, для изготовления специальных термостойких смазок, карандашей.

Сажа находит применение при изготовлении красок, туши и сапожного крема и как наполнитель при изготовлении резины.

Древесный уголь используется в производстве чёрного пороха и как адсорбент. Активированный уголь применяют для очистки спирта от сивушных масел, сахарного сиропа – от окрашенных веществ, для очистки воздуха от отравляющих веществ и в виде таблеток – для удаления вредных веществ из организма. Иногда его применяют как катализатор.

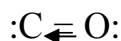
Каменный уголь и кокс применяются в металлургических процессах как топливо и как восстановители.

Неорганические соединения углерода

К неорганическим соединениям углерода относят его оксиды, угольную кислоту и её соли, карбиды, соли синильной и родановодородной кислот.

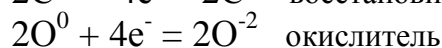
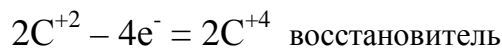
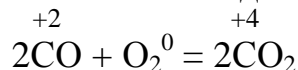
Оксид углерода (II) CO (угарный газ) образуется при неполном окислении углерода. Это ядовитый газ без цвета и запаха, в воде плохо растворим. Плотность его 1,25 г/л, при температуре $t = -191,5^{\circ}\text{C}$ сжижается, а при $t = -205^{\circ}\text{C}$ затвердевает.

В молекуле CO, помимо двойной связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется связь, образованная по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой пары электронов атома кислорода (изображённая стрелкой):

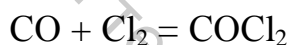


Поэтому молекулы CO отличаются высокой прочностью. Оксид углерода (II) не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами и не является солеобразующим. Углерод в угарном газе имеет степень окисления +2, поэтому при повышенных температурах вступает в реакции присоединения, в которых он является *восстановителем*.

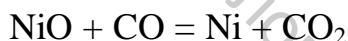
На воздухе CO горит синим пламенем с выделением тепла:



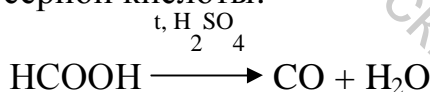
На прямом солнечном свете и в присутствии катализатора оксид углерода (II) реагирует с хлором, образуя ядовитый газ *фосген*:



Оксид углерода (II) восстанавливает металлы из их оксидов:



В лаборатории его получают разложением муравьиной кислоты при нагревании в присутствии конц. серной кислоты:



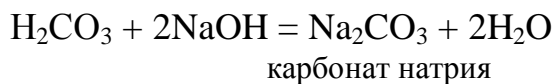
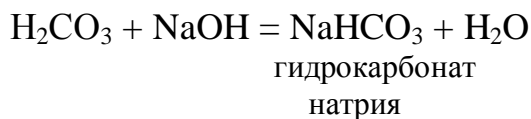
В химической промышленности оксид углерода (II) служит исходным веществом при синтезе многих органических веществ (метилового спирта и др.).

Оксид углерода (IV) CO₂ (углекислый газ) – бесцветный газ в 1,5 раза тяжелее воздуха ($\rho = 1,98$ г/л). При охлаждении в условиях нормального давления он затвердевает при $-78,515^{\circ}\text{C}$, минуя жидкое состояние. Твёрдый оксид углерода (IV) – снегообразное вещество, называется *сухой лёд*. Жидкий CO₂ образуется только под давлением ($58,46 \cdot 10^5$ Па) при комнатной температуре.

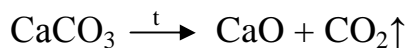
Оксид углерода (IV) – кислотный оксид. В одном объёме воды при 20°C растворяется 0,88 объёма CO₂ при этом образуется угольная кислота:



Угольная кислота является очень слабой двухосновной кислотой и образует средние соли (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты):



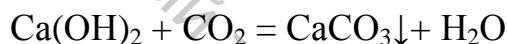
Карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения, карбонаты остальных металлов разлагаются при нагревании:



Гидрокарбонаты менее стабильны, чем карбонаты. Например, гидрокарбонат натрия разлагается при температуре немного выше 100⁰С:

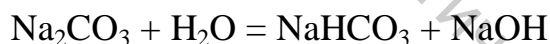


Карбонаты и гидрокарбонаты образуются при взаимодействии оксида углерода (IV) с сильными основаниями. При пропускании CO₂ через известковую воду (раствор Ca(OH)₂) происходит её помутнение:



Эта реакция даёт возможность отличить CO₂ от CO.

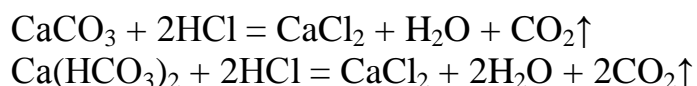
Из карбонатов растворимыми являются только соли щелочных металлов и аммония, их растворы сильно гидролизваны и имеют щелочную реакцию среды.



Гидрокарбонаты почти всех металлов растворимы в воде. Если через водную суспензию, содержащую CaCO₃, пропустить углекислый газ, то осадок растворяется, так как образуется кислая соль:



Карбонаты и гидрокарбонаты при действии более сильных кислот легко разлагаются с выделением оксида углерода (IV):



Эта реакция является *качественной на обнаружение солей угольной кислоты*.

Применение. Большое промышленное значение имеют Na₂CO₃ *карбонат натрия (кальцинированная сода)* и K₂CO₃ *карбонат калия (поташ)*. Их

применяют в производстве стекла, мыла, при варке целлюлозы, для нейтрализации кислых компонентов при очистке нефтепродуктов, в текстильной промышленности и т.д. Кислая соль NaHCO_3 *гидрокарбонат натрия или питьевая сода* используется как источник углекислого газа при выпечке хлеба, получении безалкогольных напитков, огнетушении, а также в пищевой промышленности и медицине. Гидрокарбонат выполняет важную физиологическую функцию, регулирует кислотность крови.

Природные *карбонаты кальция* CaCO_3 и *магния* MgCO_3 применяют в больших количествах в силикатной промышленности (производство стекла, цемента, извести, кирпича и других огнеупорных и строительных материалов) и металлургии в качестве флюсов. Карбонаты цветных металлов являются ценным минеральным сырьём.

3.3. Кремний и его важнейшие соединения

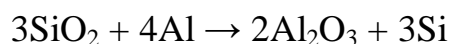
Кремний, нахождение в природе, получение в свободном виде, свойства и применение

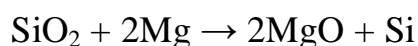
Кремний Si является аналогом углерода, находится в главной подгруппе IV группы, в третьем периоде. Его порядковый номер – 14, атомная масса – 28. Электронная конфигурация атома кремния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Кремний является самым распространённым элементом в природе после кислорода. Он составляет 27,6% от массы земной коры и играет в неорганической природе такую же важную роль, как углерод в живой природе. В свободном виде кремний в природе не встречается. Он входит в состав многочисленных горных пород в виде своего *оксида* SiO_2 и *силикатных соединений*, содержащих кроме кремния, кислород и ряд других элементов. Природные силикаты имеют довольно сложный состав, поэтому их изображают, как соединение нескольких оксидов. Если в состав силикатов входит оксид алюминия Al_2O_3 , то такие соединения называются *алюмосиликатами*. К алюмосиликатам относятся: белая глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полевошпат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Многие силикаты являются драгоценными камнями, например, аквамарин, изумруд, топаз и др.

Более значительная часть природных соединений кремния (более 50%) приходится на оксид кремния. Чистый кристаллический SiO_2 известен в виде минералов *горного хрусталя и кварца*. Кварц распространён в виде песка и очень твёрдого минерала кремня (или кремнезёма). Окрашенный различными примесями оксид кремния (IV) образует драгоценные и полудрагоценные камни – агат, аметист, яшма.

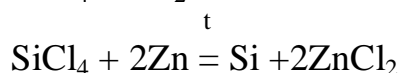
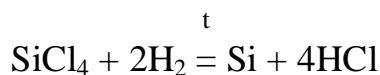
В свободном виде кремний получают восстановлением его оксида (кварцевого песка) с помощью металлотермии:



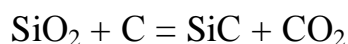


Полученный продукт содержит примеси восстановителей (силициды металлов) и может быть от них очищен. Для технических целей чистота кремния, полученного таким способом достаточна.

Наиболее чистый кремний, который применяется в полупроводниковой технике, получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком:



При восстановлении оксида кремния (IV) углеродом получается очень устойчивое соединение карбид кремния или *карборунд* SiC:

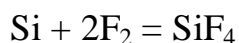


Физические свойства. Кремний – твёрдое вещество с характерным блеском. Он существует в кристаллическом и аморфном состояниях. Аморфный кремний представляет собой бурый порошок, а кристаллический кремний – твёрдое вещество тёмно-серого цвета со слабым металлическим блеском, обладает тепло- и электропроводностью. Кристаллический кремний плавится при температуре 1420⁰С, его получают перекристаллизацией аморфного кремния. Кристаллический кремний – типичный полупроводник, его электропроводность возрастает при нагревании и освещении. Это обусловлено структурой его кристаллов, которая аналогична структуре алмаза. В его кристалле каждый атом кремния имеет тетраэдрическое строение и связан с четырьмя другими такими же атомами ковалентной связью, хотя эта связь значительно слабее, чем между атомами углерода в алмазе. В кристалле кремния даже при обычных условиях ковалентные связи частично разрушаются, поэтому в нём имеются свободные электроны, которые обуславливают небольшую электропроводность. При нагревании, освещении или при наличии примесей число разрушаемых связей увеличивается, следовательно, увеличивается и число свободных электронов, и возрастает электропроводность.

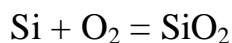
Подобно углероду атомы кремния могут соединяться друг с другом, образуя цепочки. Однако энергия связи Si – Si почти в два раза меньше, чем у C – C. Поэтому кремниевые цепочки ограничены максимум восемью атомами (Si₈H₁₈ – октасилан). Существенным отличием кремния от углерода является то, что атомы кремния при соединении друг с другом не могут образовывать двойные и тройные связи между собой.

Химические свойства кремния обусловлены структурой внешнего электронного слоя – 3s²3p². В соединениях кремний преимущественно четырёхвалентен. Аморфный кремний более реакционноспособен, чем кристаллический. При обычных условиях кремний довольно инертен, что

обусловлено прочностью его кристаллической решётки. При комнатной температуре он реагирует только с фтором:



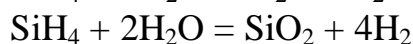
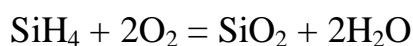
При температуре 400-600⁰С кремний аналогично реагирует с хлором и бромом, а в кислороде сгорает:



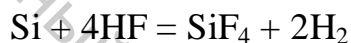
При повышенной температуре кремний непосредственно реагирует с водородом с образованием *кремний водородов – силанов*:



Силан – ядовитый газ с неприятным запахом, легко самовоспламеняется на воздухе, и разлагается водой:



Кислоты, не являющиеся окислителями, на кремний не действуют, однако фтороводородная кислота взаимодействует с кремнием:



Водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты – *силикатов*, при этом происходит выделение водорода:



Так как образовавшаяся соль легко подвергается гидролизу с образованием кремниевой кислоты и щёлочи, то для прохождения такой реакции практически достаточно очень небольшого количества щёлочи в воде.

Применение кремния. Чистый кремний применяется как полупроводник в электротехнике. Из него изготавливают солнечные батареи, которые применяются для питания радио- и телеаппаратуры космических кораблей. Свободный кремний используют для производства стали и сплавов в цветной металлургии. Сплав кремния с железом – ферросилиций (сталь, содержащая 15% кремния) обладает большой кислотоустойчивостью и применяется для изготовления химической аппаратуры. Свободный кремний идёт также на силицирование поверхностей с целью защиты их от коррозии при высоких температурах. В технике широкое применение находит карборунд SiC. По твёрдости он близок к алмазу и применяется для изготовления точильных камней и шлифовальных кругов.

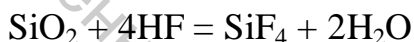
В последнее время из кремния получены керамические волокна, которые обладают высокой жаростойкостью и термоизоляционными свойствами и в виде ткани используются для защиты конструкционных деталей от действия

высоких температур. От стеклянного волокна керамическое волокно отличается тем, что оно пористое, имеет непрерывную, взаимосвязанную сетчатую структуру. На основе кремния получены плёночные полимерные материалы с полупроводниковыми свойствами. Способность кремния давать кремний водородные и силиконовые звенья позволяет получать силиконовые полимеры, которые применяются для получения термостойких лаков, эмалей, изоляционных материалов. Кремний необходим для роста растений и жизнедеятельности человека. В скелетах некоторых живых организмах (губок) содержится до 88% SiO₂.

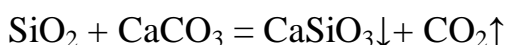
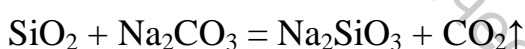
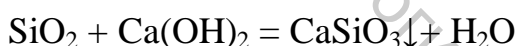
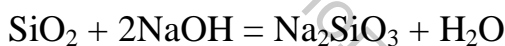
Соединения кремния и их применение

Оксид кремния (IV) SiO₂ (кремнезём, ангидрид кремниевой кислоты) – наиболее распространённое соединение в земной коре, составляет 12% от её массы. Оксид кремния (IV) представляет собой твёрдое, прочное, тугоплавкое кристаллическое вещество, которое плавится при температуре 1713⁰С, а при застывании его расплава образуется *кварцевое стекло*.

По химическим свойствам оксид кремния (IV) является ангидридом кремниевой кислоты, нерастворим в воде, из всех кислот только плавиковая кислота растворяет его:



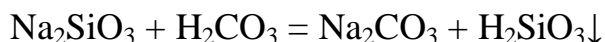
С растворами щелочей оксид кремния (IV) реагирует медленно даже при нагревании. При сплавлении его со щелочами или карбонатами щелочных металлов происходит образование солей кремниевой кислоты - *силикатов*:



Силикаты натрия и калия растворимы в воде, остальных металлов – не растворимы. Растворы силикатов натрия и калия сильно гидролизваны. Их концентрированные растворы имеют сильнощелочную реакцию среды и называют *жидким стеклом* или *растворимым стеклом*. Жидкое стекло применяется для противопожарной пропитки тканей и деревянных изделий и в качестве клея. Водный раствор силиката натрия Na₂O · nSiO₂ (где n от 2 до 3) называется *силикатный клей*.

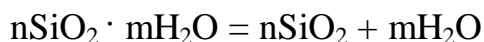
Кремниевая кислота H₂SiO₃ представляет собой белое желеобразное вещество (гель) нерастворимое в воде. Молекулы H₂SiO₃ способны присоединять дополнительные количества молекул SiO₂ и H₂O, поэтому в растворе она находится в виде целого ряда кислот различного состава. Состав кремниевой кислоты обычно представляют в виде формулы nSiO₂·mH₂O. Кислоты с различным числом m легко переходят друг в друга и не могут быть

выделены в чистом виде. Кремниевая кислота относится к числу слабых кислот. Даже такая слабая кислота, как угольная, способна вытеснить кремниевую кислоту из её солей в водных растворах:



Эта реакция является *качественной реакцией на растворимые силикаты*.

При нагревании кремниевая кислота теряет воду и превращается в SiO_2 :



Частично обезвоженная кремниевая кислота (*силикагель*) представляет собой бесцветное пористое аморфное вещество с большой поверхностью и применяется как адсорбент для осушки и очистки паров и газов.

Кремниевая кислота хорошо растворяется только в щелочах, образуя при этом *силикаты*, которые также имеют разный состав.

Керамические материалы

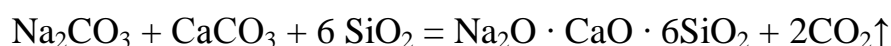
Керамическими материалами называют поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения.

К керамическим материалам искусственного происхождения относят силикаты. Промышленность, выпускающая материалы, в основе которых содержатся силикаты, называется силикатной промышленностью. Силикатная промышленность включает производство стекла, керамических изделий, кирпича, кровельных изделий, а также производство бетона и цемента.

Стекло – аморфный, хрупкий, прозрачный материал, образующийся при застывании расплавов оксидов на основе SiO_2 . Различают кварцевое, оконное, бутылочное, термостойкое, оптическое и другие виды стекол.

Кварцевое стекло (SiO_2) изготавливают переплавкой кремнезёма. Оно пропускает ультрафиолетовые лучи, имеет очень высокую температуру плавления и малый коэффициент теплового расширения, поэтому выдерживает резкое изменение температур, однако является очень хрупким. Его применяют для изготовления лабораторной посуды, тиглей, изоляционных материалов, оптических приборов и т.д.

Оконное и бутылочное стекло получают при сплавлении смеси (шихты), состоящей из песка SiO_2 , соды Na_2CO_3 и известняка CaCO_3 при 1400°C :



Окрашенные стёкла получают добавлением оксидов кобальта (синее стекло), оксида хрома (зелёное стекло).

При сплавлении SiO_2 с поташом K_2CO_3 и оксидом свинца PbO получают *хрустальное стекло*.

В стёкла особого назначения – *оптическое стекло* при варке добавляют оксиды бария (BaO), свинца (PbO), бора (B_2O_3).

Варку стекла проводят до тех пор, пока масса не станет жидкой, затем её постепенно охлаждают до вязкого состояния и формируют изделия.

Если в стекле создать некоторое количество кристаллической фракции, то получают материалы, которые называются “ситаллы”. Такие материалы по прочности не уступают металлам.

Из жидкого стекла изготавливают стекловолокно, состоящее из тончайших капилляров, и обладающее высокой прочностью. Стекловолокно используется как изоляционный материал, для получения стеклоткани и как наполнитель для стеклопластиков.

К *керамическим изделиям* относят фарфор, фаянс, гончарные изделия. Их изготавливают так же, как и стекло. Отличие заключается в составе шихты и режиме термической обработки. Шихта состоит из глинистых веществ (каолина), кварца и полевого шпата. С помощью воды её переводят в пластическое состояние, формируют изделия, высушивают и обжигают при высокой температуре. *Фарфор* обжигают дважды: сначала при 900-1000⁰С, а затем при 1320-1350⁰С. Фарфор представляет собой белый, просвечивающийся в тонком слое керамический материал, устойчивый к действию всех кислот, кроме плавиковой кислоты. Применяют фарфор для изготовления кислотоупорной керамики, фильтров, радиотехнических деталей, конденсаторов, посуды, художественных изделий и др. *Фаянс* имеет плотный, мелкопористый черепок, изделия, как правило, покрыты глазурью. Из фаянса изготавливают строительные и санитарно-технические изделия (облицовочная плитка, раковины, унитаза), посуду, архитектурные и художественные изделия.

Кирпич и кровельные материалы изготавливают из шихты, состоящей из глины и песка. Затем шихту переводят в пластическое состояние, формируют изделие, высушивают и прокаливают при температуре 900-1050⁰С.

Шамотный кирпич получают из шамота. Сначала путём обжига глины при очень высокой температуре получают шамот, а затем готовят шихту из тонкоизмельчённого шамота и обычной глины, смешивая их в соотношении от 1:1 до 1:3, формируют кирпич, высушивают и обжигают при 1300-1400⁰С. *Шамотный кирпич* выдерживает высокую температуру до 1730⁰С и используется для футеровки различных аппаратов.

Цементы – это большая группа неорганических вяжущих порошкообразных материалов, образующих при смешивании с водой пластичную массу, застывающую в твёрдый камень.

Цемент изготавливают обжигом смеси глины, известняка и песка при 1400-1450⁰С. В результате обжига образуется цементный клинкер, содержащий алюмосиликаты, алюмоферритосиликаты и силикаты кальция. Клинкер измельчают в специальных дробилках и мельницах, получая цемент в виде порошка. Смешивая цемент с водой, формируют образец для испытания на сжатие. Изготавливают цементы различных марок: 200, 250, 300, 400, 500 и 600. Марка цемента показывает напряжение в кг/см², которую выдерживает, не разрушаясь, затвердевший образец через 28 дней после изготовления. При смешивании цемента с песком, щебнем или гравием получают *бетон*. Если в

бетонную массу конструкции вставить стальную арматуру, то получают железобетон. Цемент является основным строительным материалом, который применяется в надземных, подземных и гидротехнических сооружениях.

Керамические материалы являются перспективными в будущем. Это обусловлено доступностью сырья, относительно низкими энергетическими затратами, безопасностью и экологическим преимуществом их производства, а также многофункциональностью их свойств.

Керамические материалы широко используют благодаря кислотостойкости в виде самостоятельных конструкционных материалов и для получения композиционных материалов (композитов). Композиты состоят из пластичной основы (матрицы) и наполнителя - включений специальных компонентов. На основе керамики созданы керамико-металлические материалы (керметы). Керамика обеспечивает связь между компонентами, прочность и пластичность под действием нагрузок. В качестве наполнителей применяют различные вещества (пластмассы, тугоплавкие металлы, нитевидные кристаллы карбида и нитрида кремния, углеродные волокна и др.) от которых зависит прочность и жёсткость композитов.

Часть II. МАТЕРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Глава 4

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

4.1. Предмет органической химии. Основные положения теории химического строения органических соединений

Современная органическая химия – это самостоятельный раздел химической науки, объектом исследования которого являются углеводороды и их производные.

Углеводороды (УВ) – органические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода (C_nH_m) и отличаются друг от друга типом связей, числом атомов в молекулах и строением.

Например: CH_4 – метан; H_3C-CH_3 – этан; $H_2C=CH_2$ –этен (этилен); $HC\equiv CH$ – этин (ацетилен).

Производные углеводородов (**RX**) – это продукты замещения атомов водорода в молекуле углеводорода на неуглеродные атомы или группы атомов. Например, H_3C-Cl – хлорметан; CH_3-CH_2-OH этанол (этиловый спирт); CH_3-COOH – уксусная кислота (этановая кислота). Заместители $-Cl$, $-OH$, $-COOH$ – функциональные группы.

Функциональная группа (**X**) – это атом или группа атомов неуглеродного характера, определяющая принадлежность органического соединения к определённому классу и его типичные химические свойства.

Остаток органической молекулы, которая содержит на один атом водорода меньше, чем соответствующая молекула углеводорода, имеет окончание **-ил** и называется алкильным радикалом (**R**). Например, CH_3 - метил; CH_3-CH_2 - этил.

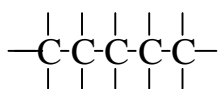
Органические вещества известны людям с древнейших времён. В настоящее время их известно более 6 млн и примерно 150 тысяч новых органических соединений получают в течение года. Органический синтез является фундаментом химической промышленности и имеет огромное значение для производства промышленных и продовольственных товаров. Органические вещества стали основой многих отраслей промышленности - текстильной (волокна, ткани, трикотаж, утеплители); обувной (натуральная и искусственная кожи, каучуки, клеи, аппреты); анилиноокрасочной; парфюмерно-косметической (одеколон, духи, растворители, кремы, мази) и т.д. они являются источником обеспечения человека всеми необходимыми материалами.

Огромное множество органических соединений объясняет научная теория химического строения органических веществ, созданная русским химиком А.М. Бутлеровым (1861 г.).

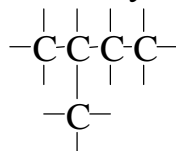
Основные положения теории химического строения органических соединений заключаются в следующем:

I положение. *Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определённой последовательности, затрачивая на образование химической связи определённую долю химического средства.*

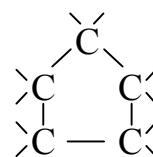
Например, атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя неразветвлённые, разветвлённые и замкнутые в кольцо цепи (углеродный скелет):



неразветвлённая цепь



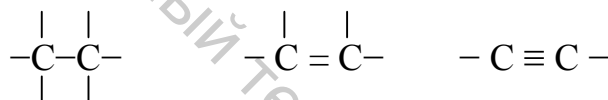
разветвлённая цепь



замкнутая в кольцо цепь

В образующихся цепях различают *первичные* атомы углерода, химически связанные с одним атомом углерода, *вторичные* - с двумя, *третичные* - с тремя и *четвертичные* - с четырьмя соседними атомами углерода.

В зависимости от природы химической связи между атомами углерода цепи могут быть насыщенными и ненасыщенными. Соединения, содержащие только одинарные связи между атомами углерода, называют *насыщенными*. Соединения, содержащие не менее одной кратной (двойной, тройной) связи между атомами углерода, называют *ненасыщенными*.



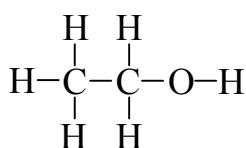
Примеры фрагментов насыщенной и ненасыщенных цепей

Атомы углерода могут соединяться с другими атомами: Н, О, N, S, P, Cl, Br и др.

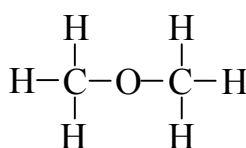
Последовательность соединения атомов в молекуле называется *химическим строением* (структурой).

II положение. *Различное химическое строение при одном и том же элементном составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.*

Например, одной и той же молекулярной формуле C_2H_6O могут соответствовать два различных по строению вещества, которые отличаются друг от друга по своим физическим и химическим свойствам:



Этиловый спирт
(этанол) – жидкость,
взаимодействует с Na



диметиловый эфир – газ,
не взаимодействует с Na

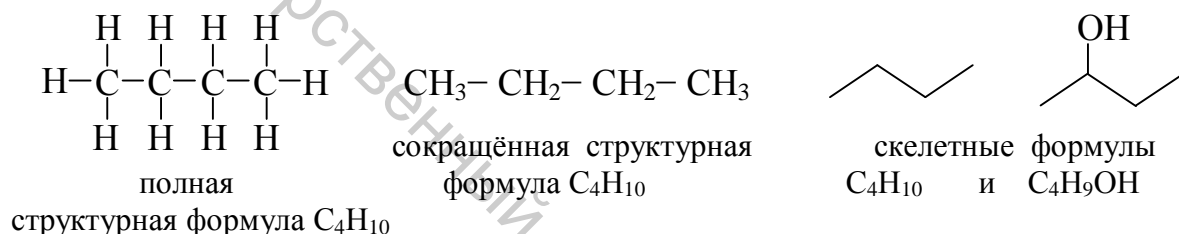
Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разную последовательность связей атомов в молекулах, и в связи с этим, обладающие различными свойствами, называются изомерами.

Строение структурных изомеров описывается одинаковой молекулярной, но различными структурными формулами.

Молекулярная формула отражает элементный состав и количественное соотношение между различными атомами в молекуле и его молекулярную массу. Например, C_2H_4 ; C_2H_2 ; C_4H_{10} ; C_2H_6O .

Изображение на плоскости последовательности соединения атомов в молекуле при помощи химических связей и символов называют *структурными формулами*.

Атомы, связанные химическими связями в структурных формулах, соединяют чёрточками, число которых соответствует кратности связи. Одна чёрточка (—) соответствует одинарной связи, две (=) – двойной связи, три (\equiv) – тройной связи. Изображение структурных формул на плоскости может быть полным, сокращённым и скелетным. Например:



В скелетных формулах начертания символов углерода и водорода опускают. Незамкнутую углеродную цепь изображают в «зигзагообразной» форме, замкнутую – в виде кольца.

III положение. Свойства вещества определяются не только составом и строением их молекул, а также взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных (взаимное влияние атомов, не связанных друг с другом, проявляется значительно слабее) (см.с.92).

IV положение. Строение молекул может быть установлено на основании изучения их свойств.

Создание структурной теории в органической химии имело и по сей день имеет огромное значение, так как основные положения её базируются на материалистических представлениях о познаваемости мира и зависимости свойств соединений от их химического строения.

Значение теории химического строения А.М.Бутлерова состоит в том, что она позволила объяснить многообразие органических соединений; исходя из их строения и свойств, заложила основу классификации и указала пути целенаправленного синтеза органических соединений; стала научной основой для дальнейшего развития теоретических и практических исследований в органической химии.

4.2. Классификация органических соединений

Огромное количество органических соединений классифицируются по строению углеродной цепи (углеродного скелета) и по природе функциональных групп.

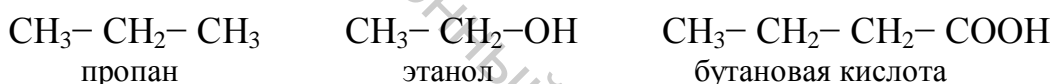
По строению углеродной цепи органические соединения делятся на два типа – ациклические и циклические.

Ациклические соединения (алифатические или соединения жирного ряда) – это соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов. Углеродная цепь может быть неразветвлённой (нормальной) и разветвлённой. Например, для C_4H_{10} :

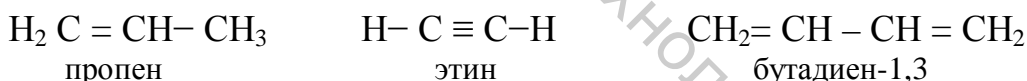
н. бутан $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ имеет неразветвлённую цепь,
метилпропан $CH_3-\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$ – разветвлённую цепь.

Алифатические соединения могут быть насыщенными и ненасыщенными в зависимости от присутствующих в цепи одинарных и кратных связей (двойных и тройных):

Насыщенные (предельные) соединения в молекулах имеют только одинарные связи:



Ненасыщенные (непредельные) соединения в молекулах содержат кратные связи:



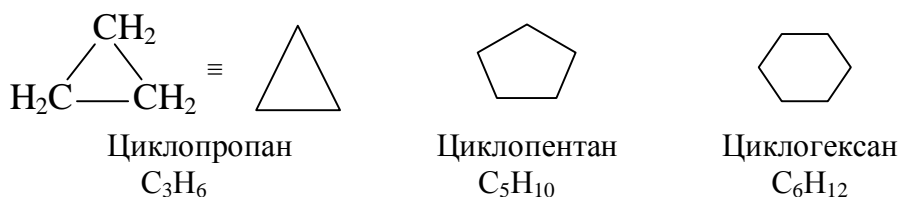
Циклические соединения – это соединения с замкнутой цепью атомов (кольцевое или циклическое строение молекул). В зависимости от природы атомов, соединённых в замкнутую цепь, их подразделяют на карбоциклические и гетероциклические.

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Они подразделяются на две группы:

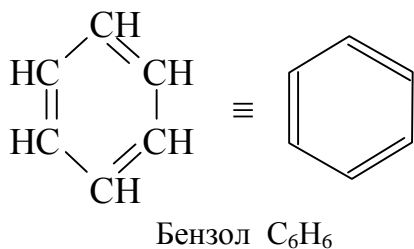
а) алициклические соединения, которые в кольце содержат одинарные или кратные связи, и существенно не отличаются по свойствам от алифатических соединений;

б) ароматические соединения, которые содержат особые системы связи в кольце (бензольные циклы или ядра), обуславливающие специфические свойства.

Например, к алициклическим соединениям относятся:

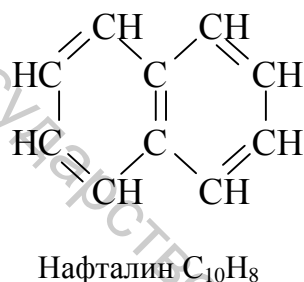


К *ароматическим* соединениям относятся ароматические углеводороды одноядерные и многоядерные с неконденсированными и конденсированными циклами и их производные:



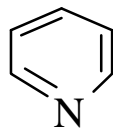
Ароматический углеводород
одноядерный

Ароматические соединения с конденсированными циклами имеют общие атомы углерода:

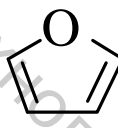


Ароматический углеводород с
конденсированными циклами

Гетероциклические соединения содержат в цикле кроме атомов углерода один или несколько атомов других элементов (гетероатомов) – кислород, азот, серу и др.



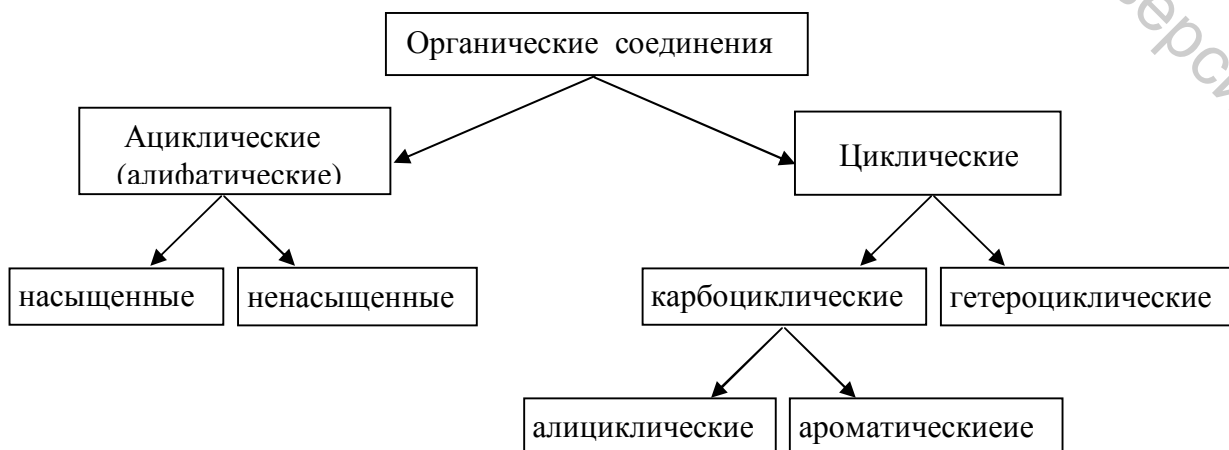
Пиридин



Фуран

Для изображения карбоциклических соединений чаще используют скелетные формулы.

Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета представлена на схеме:



По числу функциональных групп, содержащихся в молекуле, органические соединения подразделяются: на *монофункциональные*, с одной функциональной группой (R–X), *полифункциональные* – с несколькими одинаковыми функциональными группами (X–R– X), и *гетерофункциональные* – с разными функциональными группами (X – R– Y).

Монофункциональные соединения: C₂H₅OH этиловый спирт, CH₃COOH уксусная кислота, CH₃Cl хлорметан, C₆H₅OH фенол.

Полифункциональные соединения: HO–CH₂–CH₂–OH этиленгликоль, CHCl₃ трихлорметан, HOOC–CH₂–COOH молочная кислота.

Гетерофункциональные соединения: HO–CH₂–COOH гидроксиуксусная кислота, H₂N–CH₂–COOH аминокислота.

В зависимости от природы функциональной группы производные углеводородов делят на классы, общие формулы и названия которых представлены в таблице 5.

Таблица 5

Классификация органических веществ по функциональным группам (X)

Функциональная группа	Название класса	Общая формула класса
- F, - Br, - Cl, - I (Hal) Галогены	Галогенопроизводные	R - Hal
- OH Гидроксильная	Спирты, фенолы	R – OH, Ar – OH
- OR Алкоксильная	Простые эфиры	R - OR
- SH Тиольная	Тиолы	R- SH
-SO ₃ H Сульфоновая	Сульфокислоты	R-SO ₃ H
- NH ₂ Амино	Амины	R-NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N
- NO ₂ Нитро	Нитросоединения	R – NO ₂
- C ≡ N Циан (нитрильная)	Нитрилы	R- C ≡ N
-C=O Карбонильная (оксогруппа)	Альдегиды и кетоны	$R - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O} \quad R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - R$
-C=O Карбоксильная OH	Карбоновые кислоты	$R - \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{O}$
-C=O Алкоксикарбо- нильная OR	Сложные эфиры	$R - \underset{\text{OR}}{\text{C}} = \text{O}$

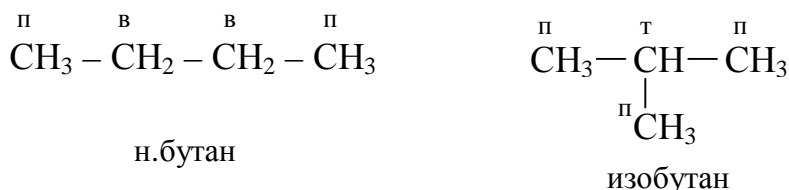
4.3. Виды изомерии органических соединений

Явление изомерии обуславливает многообразие органических соединений. Различают структурную изомерию и стереоизомерию.

Структурная изомерия обусловлена наличием изомерных соединений обладающих разными свойствами.

Структурные изомеры могут отличаться:

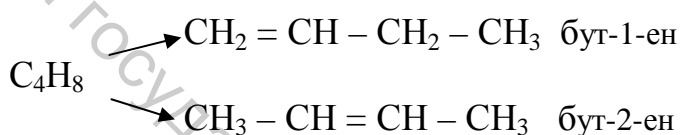
а) по строению углеродной цепи (углеродного скелета), например, бутан C_4H_{10} имеет два изомера:



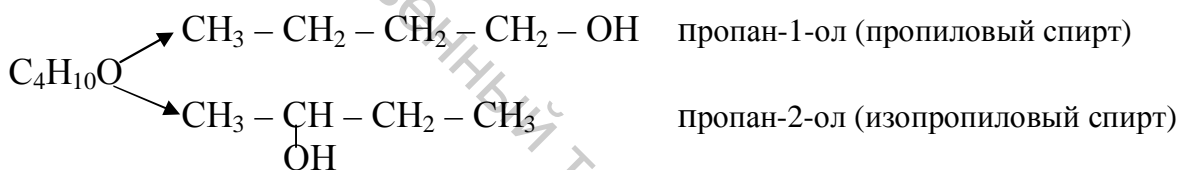
Нормальный бутан имеет два первичных и два вторичных атома углерода, а изобутан отличается тем, что в его молекуле есть три первичные и один третичный атомы углерода.

б) по положению кратных связей и функциональных групп:

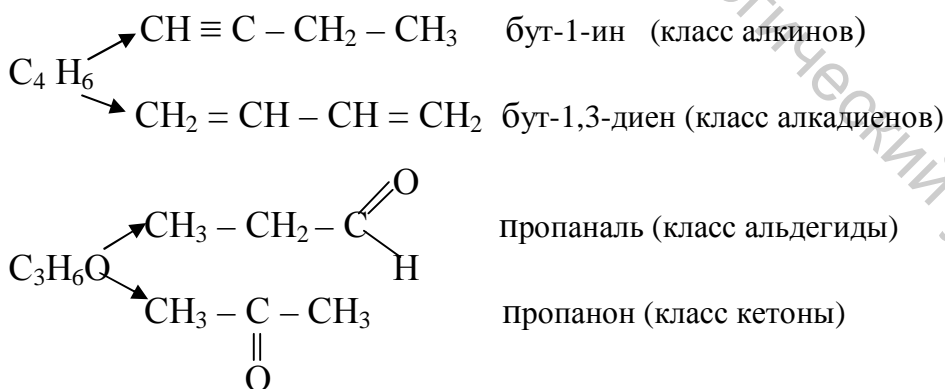
например, изомеры C_4H_8 отличаются положением двойной связи



изомеры $C_4H_{10}O$ по положению функциональной группы OH



в) по принадлежности к различным классам органических соединений (межклассовая изомерия):



При написании структурных формул изомеров следует:

а) записать все возможные углеродные скелеты (нормальный и разветвлённый), отвечающие по составу молекулярной формуле;

б) в каждом углеродном скелете в различных местах проставить соответствующие функциональные группы или кратные связи;

в) заполнить атомами водорода недостающие валентности атомов углерода.

Стереоизомерия обусловлена наличием изомерных соединений одинаковой структуры, молекулы которых отличаются только лишь различным расположением атомов и групп атомов в пространстве. Различают два вида стереоизомерии: конформационную и конфигурационную.

Конформационная изомерия. Конформационная, или поворотная, изомерия возникает при вращении атомов или групп атомов вокруг простых σ -связей без их разрыва. Различные пространственные формы молекулы, возникающие при вращении групп атомов вокруг простой связи, называют *конформациями*.

Каждой конформации соответствует определённая энергия, так как между атомами химически не связанными друг с другом существуют взаимодействия. Так, для молекулы этана возможны две максимально различающиеся по энергии конформации – *заслонённая* и *заторможенная* (рис.8). Заслонённой конформации соответствует максимум энергии, а заторможенной – минимум т.к. атомы водорода метильных групп максимально удалены друг от друга.

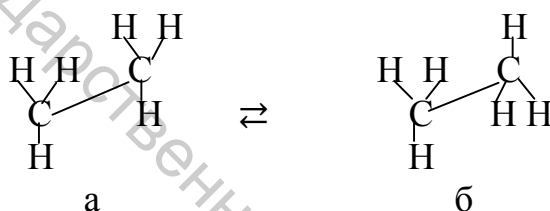


Рис. 8. Конформация молекулы этана (а-заслонённая, б-заторможенная)

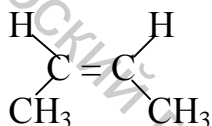
Устойчивой конформацией этана является заторможенная форма молекулы, обладающая наиболее низкой энергией. При сближении метильных групп этана, в процессе вращения вокруг связи C–C, им приходится преодолевать небольшие энергетические барьеры, вызванные взаимодействием электронных облаков C–H связей соседних атомов углерода. Поэтому внутреннее вращение является не свободным, а заторможенным.

По мере увеличения числа атомов углерода в цепи число возможных конформаций увеличивается. Пространственные структуры, которым соответствует минимуму энергии, называют *конформерами* (конформационными изомерами). Заторможенное внутреннее вращение обуславливает существование преимущественно стабильных конформаций, между которыми может осуществляться переход. Так, в этане энергия перехода между двумя конформациями невелика (12 кДж/моль), и при комнатной температуре они сравнительно легко переходят друг в друга и поэтому не являются различными соединениями – это разные формы одного и того же вещества.

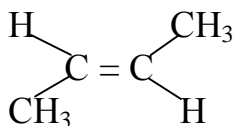
Конфигурационная изомерия. *Конфигурация* – это пространственное расположение заместителей вокруг стерических центров (двойной связи, цикла или элемента хиральности). Конфигурационные изомеры имеют одинаковый состав и одинаковое химическое строение, но отличаются конфигурацией без учёта возможных конформаций. Такие изомеры не способны превращаться друг в друга без разрыва химических связей. Различают два вида

конфигурационных изомеров: *диастереомеры* и *энантиомеры*. Примером π-диастереомеров являются *цис-*, *транс* – изомеры алкенов с разными заместителями по концам двойной связи R-CH=CH-R.

В таких молекулах можно провести условную плоскость таким образом, что оба заместителя у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону этой плоскости или по разные стороны. Изомеры называются *цис-* формой, у которых оба заместителя, расположены по одну сторону этой плоскости и *транс-* формой – по разные стороны.



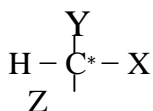
цис-бутен-2
(т. пл. $-139,3^{\circ}\text{C}$)
(т. кип. $+3,70^{\circ}\text{C}$)



транс- бутен-2
(т. пл. $-105,8^{\circ}\text{C}$)
(т. кип. $+0,96^{\circ}\text{C}$)

Преобразование этих изомеров друг в друга возможно только за счёт разрыва одной из химических связей, но это требует затраты большой энергии. Большой энергетический барьер затрудняет вращение вокруг двойной связи и обуславливает существование *цис-транс-*форм как устойчивых индивидуальных веществ.

Энантиомерия (оптическая, зеркальная изомерия) проявляется у несимметрических молекул, например, содержащих один или несколько «асимметрических» атомов углерода (хиральных центров). Асимметрическим (C^*) называют такой атом углерода, который связан с четырьмя различными заместителями (CHXYZ).



Асимметрические молекулы при одинаковом строении не могут быть совмещены в пространстве ни при каких поворотах, подобно тому, как нельзя совместить правую и левую руки и их называют *хиральными* (от греч. «хиро» - рука). Несимметричная молекула, в которой содержится один асимметрический атом углерода, может существовать в виде двух пространственных изомеров, которые похожи как предмет и его зеркальное отображение и не совместимы друг с другом в пространстве. Такие изомеры называют *энантиомерами* или *антиподами*.

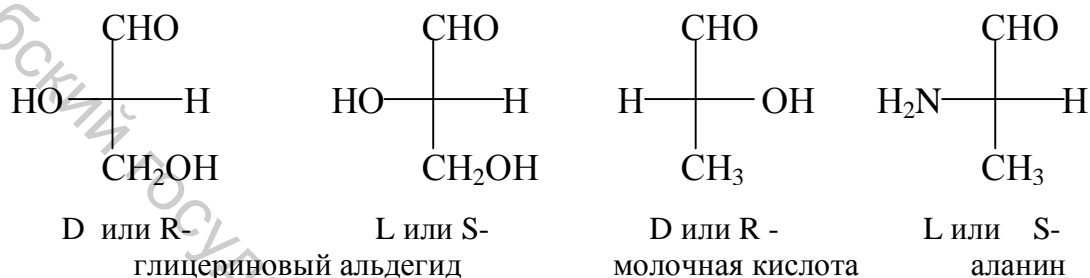


Для изображения пространственного строения молекул энантиомеров на плоскости пользуются проекционными формулами Фишера. Проекция Фишера записывают так, чтобы цепь углеродных атомов располагалась по вертикали, главная функциональная группа находилась вверху, а заместители у

асимметрического атома углерода располагают горизонтально слева и справа. Асимметрические атомы углерода в проекционных формулах не указывают.

Для обозначения конфигурации энантиомеров пользуются D и L- или R, S- номенклатурой. Ниже приведены обозначения в R,S и D,L – номенклатуре для некоторых соединений.

Для гидроксикислот, углеводов и аминокислот используют D, L- обозначения конфигурации энантиомеров. Эталоном для сравнения является молекула глицеринового альдегида.



У D-глицеринового альдегида в проекционных формулах Фишера *гидроксигруппа* у асимметричного атома углерода указывается *справа*, у L-глицеринового альдегида – *слева*. Энантиомеры, которые имеют в проекционной формуле Фишера амино- или гидроксигруппу справа (как у D-глицеринового альдегида) будут относиться к D – ряду, слева (как у L-глицеринового альдегида) – к L-ряду. Например, D-молочная кислота и L-аланин.

R,S- номенклатура является более общей. Согласно этой номенклатуре, прежде всего, определяют старшинство заместителей при хиральном центре.

Старшими считаются заместители с наибольшим атомным номером. Номера атомов, связанных двойной связью, при определении старшинства удваиваются. При использовании R, S- номенклатуры молекулы ориентируют так, чтобы младший заместитель находился за плоскостью чертежа; *уменьшение старшинства трёх остальных заместителей в направлении движения по часовой стрелке обозначается буквой R, против часовой стрелки – S.*

Энантиомеры имеют одинаковый качественный и количественный состав, одинаковое химическое строение, идентичны по физико-химическим и химическим свойствам и отличаются только знаком оптической активности. *Оптической активностью* называют свойство хиральных соединений поворачивать плоскость линейно поляризованного света. Оба энантиомера поворачивают плоскость на один и тот же угол, но в противоположных направлениях. Вращение плоскости поляризованного луча в правом направлении обозначается знаком (+) или *d*, в левом направлении – знаком (-) или *l*, которые проставляются перед названием соединения. Оптическая активность определяется с помощью прибора *поляриметра*.

4.4. Гомологические ряды. Углеводородные радикалы

Гомологический ряд – это ряд органических соединений, обладающих одинаковыми свойствами и структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну или несколько групп CH_2 . Группа CH_2 называется гомологической разностью. Соединения сходные по химическим свойствам и образующие гомологический ряд, называются гомологами.

Соединения каждого класса можно расположить в виде гомологического ряда. Так, гомологический ряд насыщенных углеводородов начинается с метана CH_4 и называется гомологическим рядом метана:

CH_4 – метан	C_6H_{14} – гексан
C_2H_6 – этан	C_7H_{16} – гептан
C_3H_8 – пропан	C_8H_{18} – октан
C_4H_{10} – бутан	C_9H_{20} – нонан
C_5H_{12} – пентан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – декан и т.д.

Существуют гомологические ряды спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и др. органических соединений. Члены гомологического ряда можно рассматривать как производные от более простого, чаще всего от первого, в которое введены заместители – углеводородные радикалы или функциональные группы.

Химические свойства соединений, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, в значительной степени совпадают благодаря сходному строению

Состав всех членов гомологического ряда выражается общей формулой. Например, гомологический ряд метана имеет общую формулу $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$, гомологический ряд этилена - $\text{C}_n \text{H}_{2n}$, гомологический ряд ацетиленов - $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$.

Углеводородные радикалы (алкилы)

Остаток углеводорода, содержащий свободными одну или несколько валентностей у атома углерода, называют углеводородным радикалом.

Углеводородные радикалы могут быть алифатические или алкилы, их обозначают буквой **R**, и ароматические или арилы, их обозначают - **Ar**.

В зависимости от количества свободных валентностей у атома углерода различают одновалентные, двухвалентные и трёхвалентные углеводородные радикалы.

Одновалентные радикалы имеют одну свободную валентность у атома углерода. Названия одновалентных радикалов производят от углеводорода заменой окончания **ан** на окончание **ил**. Так, из метана и этана получают по одному одновалентному радикалу метил (CH_3-) и этил (C_2H_5-) или (CH_3-CH_2-). Для последующих гомологов метана существует несколько одновалентных радикалов, так как их атомы углерода неравноценны. При

Названия радикалов широко используются при построении названий органических соединений.

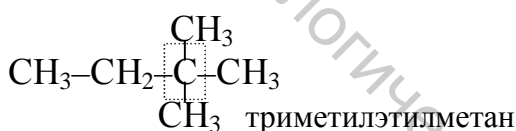
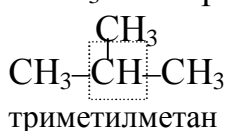
4.5. Номенклатура органических соединений

Номенклатура – это общепринятые правила составления названий органических соединений, отражающие их состав и строение. Согласно этим правилам можно не только дать название органическому соединению, но и написать его структурную формулу.

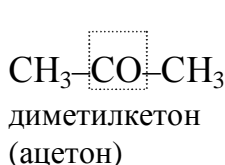
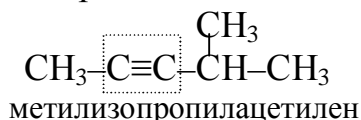
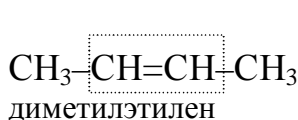
Тривиальные названия появились первыми. Они возникали порой случайно, например, метан, этан, пропан, бутан. Названия последующих членов гомологического ряда метана произошли от латинских названий греческих числительных, указывающих число углеродных атомов в молекуле, с добавлением окончания **ан** (пентан, гексан и т.д.). Некоторые органические соединения получали названия по продуктам, из которых они были выделены (масляная, яблочная, муравьиная кислоты).

Рациональная (радикально-функциональная) номенклатура. Рациональная номенклатура используется довольно широко и в настоящее время для названия простейших органических веществ, так как наглядно передает их строение.

Согласно рациональной номенклатуре все изомеры и гомологи рассматривают как производные простейшего представителя конкретного класса (например, в случае предельных углеводородов это метан CH_4 , а непредельных – этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$). При этом первыми называют алкильные радикалы в порядке старшинства или функциональные группы, а затем – простейшее соединение. Старшим радикалом считается метил CH_3- . Например:



За метановый принимают тот атом углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода.



Заместительная (систематическая, международная, ИЮПАК) номенклатура. Названия органических соединений составляются по правилам, которые разработаны Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), и названы правилами ИЮПАК. Эти правила устанавливают общие принципы составления названий и допускают употребление названий

органических соединений, построенных по иным принципам, например, тривиальные названия и рациональной номенклатуры.

Наиболее распространённой в правилах ИЮПАК является заместительная номенклатура, согласно которой за основу названия принимается один фрагмент структуры (родона начальная структура), а другие рассматриваются как заместители водорода.

Родона начальная структура – это химическая структура, которая лежит в основе органического вещества. Например, в ациклических соединениях родона начальной структурой является *главная углеродная цепь*, в карбоциклических и гетероциклических соединениях – *цикл*.

Заместитель – это любая характеристическая (функциональная) группа или углеводородный радикал, присоединённые к родона начальной структуре.

Характеристической группой называют функциональную группу, связанную с родона начальной структурой или частично входящую в её состав.

По заместительной номенклатуре важнейшими составными частями названий органического соединения являются:

– *префиксы* (приставки), указывающие характер, число и местоположение боковой цепи и младшей функциональной группы (в алфавитном порядке);

– *корень*, обозначающий число атомов углерода в цепи (мет-, эт-, проп-, бут-, пент-, гекс-, гепт-, окт- и т.д.);

– *суффиксы*, указывающие на характер связей между атомами углерода (*ан-* насыщенная цепь; *ен-* цепь с двойной связью; *диен-* с двумя двойными связями; *ин-* цепь с тройной связью);

– *суффиксы*, указывающие одну или старшую функциональную группу (-аль, -он, -ол).

Заместители подразделяются на два типа (таблица 6):

1) углеводородные радикалы и неуглеродные характеристические группы, указываемые только в приставках;

2) характеристические группы, указываемые либо в приставке, либо в суффиксе. Для заместителей этого рода существует порядок старшинства. Они расположены в таблице в порядке понижающегося старшинства.

Число одинаковых заместителей или функциональных групп обозначается числовыми приставками: ди- 2, три- 3, тетра- 4, пента- 5, гекса- 6 и т.д. Числовые приставки не учитываются при алфавитном размещении префиксов в названии.

Положение заместителей, кратных связей и функциональных групп указывается арабскими цифрами (*локантами*) – номерами атомов углерода, с которыми они связаны. Локанты ставятся *перед приставками и суффиксами* и отделяются от них дефисом. Однако, учитывая традиции русской школы, допускается ставить эту цифру *после суффикса*.

При построении названий по заместительной номенклатуре необходимо:

1. Выбрать родона начальную структуру – главную углеводородную цепь или главную циклическую структуру. В случае предельных углеводородов за родона начальную структуру принимается самая длинная и самая разветвлённая

углеродная цепь. Для непредельных и функциональных производных углеводородов основным критерием является наличие в главной цепи кратных связей или функциональной группы, даже если при этом цепь не окажется самой длинной. При наличии нескольких характеристических групп старшая группа должна находиться в главной цепи.

2. Пронумеровать атомы родоначальной структуры. Начало нумерации определяет, прежде всего, старшая характеристическая группа, затем двойная, тройная связи и углеводородный радикал. Если это правило не позволяет выбрать однозначную нумерацию, то атомы углерода главной цепи (или цикла) нумеруют так, чтобы *сумма цифр*, характеризующих положение заместителей, была *минимальной*.

Таблица 6

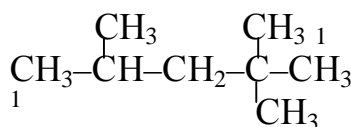
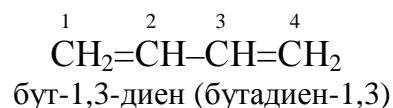
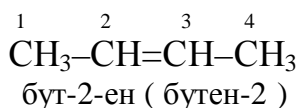
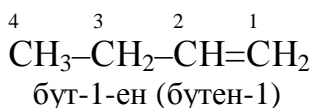
Функциональные группы и углеводородные заместители, указываемые в суффиксе и префиксе

Формула	Названия групп	
	в суффиксе	в префиксе
CH ₃ -	-	метил-
C ₂ H ₅ -	-	этил-
-F, -Cl, -Br, -I	-	фторо-, хлоро-, бромо-, иодо-
-N=O	-	нитрозо-
-NO ₂	-	нитро-
-OCH ₃	-	метокси-
-COOH	-овая кислота	карбокси-
-SO ₃ H	сульфоновая кислота (сульфоокислота)	сульфо-
-C≡N	-нитрил	циано-
-C=O H	-аль	формил-
>C=O	-он	оксо-
-OH	-ол	гидрокси-
-NH ₂	-амин	амино-

Положение карбоксильной или альдегидной групп не указывается цифрой, так как в этих случаях они всегда находятся в начале цепи.

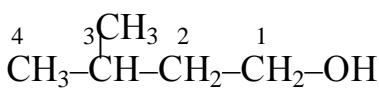
Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга – запятыми.

Например:

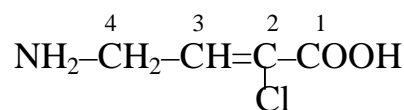


2,2,3-триметилпентан
Набор цифр: 2,2,4=8 и
2,4,4=10 т.к. 8 < 10

цепь нумеруют справа.



3-метилбутан-1-ол
(3-метилбутанол-1)



4-амино-2-хлорбут-2-ен-овая
кислота (4-амино-2-хлорбутен-2-
-овая кислота)

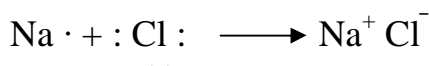
Отдельные примеры названий органических соединений будут рассмотрены при изучении различных классов.

4.6. Типы химической связи

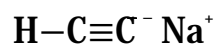
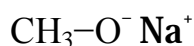
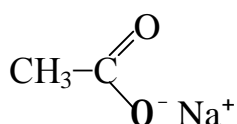
Немногие химические элементы находятся в состоянии одноатомного газа. Это элементы VIII группы главной подгруппы, так называемые благородные (инертные) газы. Эти атомы имеют на внешних электронных уровнях по восемь электронов (за исключением гелия, содержащего два электрона). Такая электронная конфигурация отвечает минимуму энергии и является устойчивой или наиболее стабильной. Атомы остальных химических элементов стремятся приобрести электронную конфигурацию благородного газа, как наиболее стабильную, за счёт того или иного перераспределения электронов между ними. В результате взаимодействия электронов между свободными атомами возникает *химическая связь* и образуется устойчивая молекулярная частица.

Перераспределение электронов между атомами может осуществляться двумя способами, что приводит к образованию двух основных типов химической связи – ионной и ковалентной связи.

1. При взаимодействии атомов сильно отличающихся по электроотрицательности устойчивая электронная конфигурация благородного газа образуется за счёт *переноса электронов* от атомов одного к атомам другого элемента. Атом, отдающий электроны, превращается в положительный ион (*катион*), принимающий электроны, - в отрицательный ион (*анион*). Между двумя разноименными ионами осуществляется электростатическое взаимодействие или так называемая *ионная (электровалентная, гетерополярная) связь*:



Примером органических соединений с ионной связью являются:

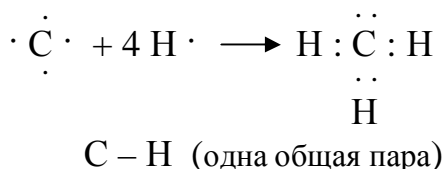
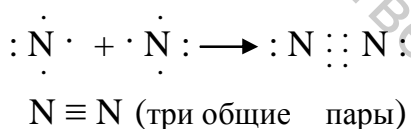
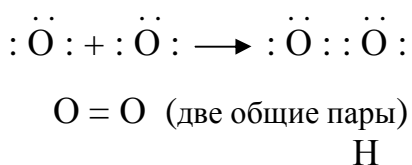
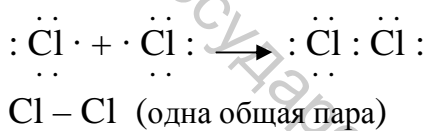


2. При взаимодействии атомов, равных (атомы одного и того же элемента) или близких по электроотрицательности, переноса электронов не происходит. Образование электронной конфигурации благородного газа в этом случае происходит путём *обобщения* двух, четырёх или шести электронов взаимодействующих атомов.

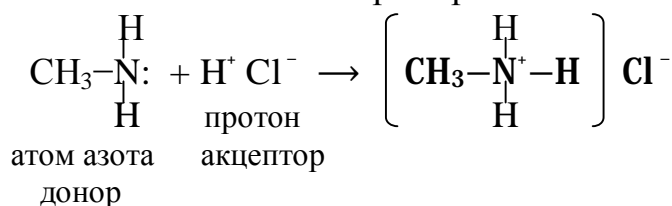
Связь, которая возникает в результате образования общих электронных пар между взаимодействующими атомами, называется ковалентной связью.

Каждая из общих электронных пар образует одну ковалентную связь и принадлежит одновременно двум атомам. Если между атомами образуется только одна общая электронная пара, то такая ковалентная связь называется *одинарной (простой) связью* и обозначается одной чёрточкой, если две общие электронные пары – *двойная связь*, а три – *тройная связь*.

Двойные и тройные связи иначе называют *кратными связями*.



Ковалентная связь может образовываться по *донорно-акцепторному* механизму, когда один из атомов (донор) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) – вакантную орбиталь, которую он имеет в своей оболочке. Например:

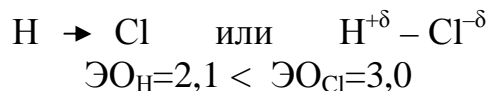


Вновь образовавшаяся связь N–H в молекуле хлорида метиламмония не отличается от других таких же связей в молекуле, но атом азота зарядился положительно.

Ковалентная связь и соответственно молекула могут быть полярной и неполярной.

Если ковалентная связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО), то общая электронная пара находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов, и называется *неполярной связью*. Неполярные ковалентные связи существуют в молекулах простых веществ: H₂, O₂, Cl₂, N₂, между атомами углерода (C – C) в молекулах этана, пропана и других подобных углеводородах.

Если ковалентная связь образуется между атомами с различной ЭО, то общая электронная пара смещается к тому атому, у которого больше ЭО. В результате смещения электронной плотности на атоме с большей ЭО возникает избыточный отрицательный заряд ($-\delta$), а на атоме с меньшей ЭО – положительный заряд ($+\delta$). Символы $-\delta$ и $+\delta$ означают частичные заряды.



Связь С – Н слабо полярная так как их электроотрицательности близки: $\text{ЭО}_{\text{C}}=2,5$ а $\text{ЭО}_{\text{H}}=2,1$.

Таким образом, чем больше разница в ЭО атомов, связанных ковалентной связью, тем более полярна связь и молекула.

Электроотрицательность элементов 1 –IV периодов представлена в таблице 7.

Таблица 7

Электроотрицательность элементов 1 –IV периодов

Периоды	Электроотрицательность, у. е.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1							H 2,1	He –
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne –
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar –
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe Co 1,8 1,9 Ni 1,9
	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr –

Полярность связи, т.е. смещение электронной плотности, может быть количественно оценена *дипольным моментом* μ , равным произведению заряда q (или δ) на расстояние r между центрами тяжести зарядов: $\mu = q r$, и измеряется в кулон-метр (Кл · м). Дипольный момент является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного к положительному заряду. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Так, в молекуле оксида углерода IV ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$) каждая из связей полярна ($\mu=9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как молекула линейна и дипольные моменты связи $\text{C} = \text{O}$ компенсируют друг друга (рис. 9, а). Наличие дипольного момента в молекуле воды ($\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) означает, что она нелинейна, т.е. связи $\text{O} - \text{H}$ расположены под углом, не равным 180° (рис. 9, б).

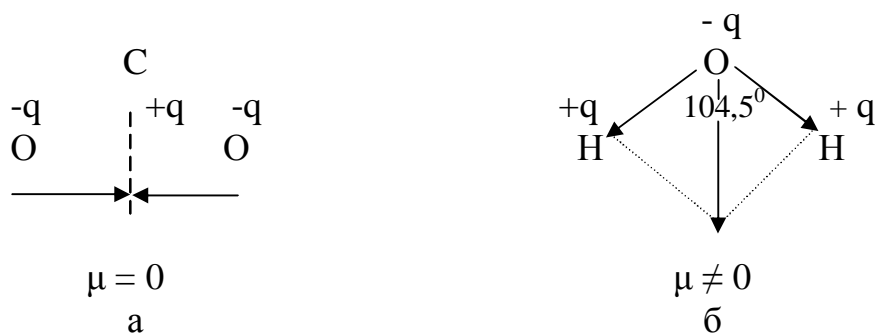
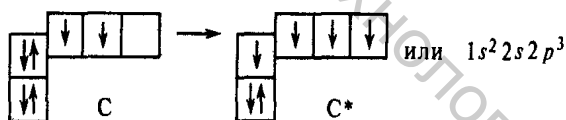


Рис. 9. Полярность молекул CO_2 и H_2O

4.7. Валентные состояния атома углерода. Гибридизация

В органической химии наиболее распространённым типом химической связи является ковалентная связь.

В основном состоянии в атоме углерода внешний электронный слой имеет два спаренных $2s$ -электрона ($2s^2$), два неспаренных $2p$ -электрона ($2p^2$) и одну свободную $2p$ орбиталь. В таком состоянии атом углерода должен бы быть двухвалентным. Однако в подавляющем большинстве соединений атом углерода четырёхвалентен. Это объясняют тем, что в момент химической реакции атом углерода возбуждается, т. е. переходит из основного состояния ($1s^2 2s^2 2p^2$) в возбуждённое ($1s^2 2s^1 2p^3$), условно обозначаемое C^* . При этом происходит распаривание двух s -электронов и переход одного на свободную $2p$ орбиталь:



В результате такого перехода образуются четыре неспаренных электрона (один s - и три p -) на: $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбиталях. Это возможно потому, что состояния $2s$ - и $2p$ -электронов очень близки в энергетическом отношении. Следовательно, в возбуждённом состоянии атом углерода может образовывать четыре ковалентные связи и проявлять валентность равную IV. При этом энергия, затраченная на возбуждение атома углерода, компенсируется при образовании четырёх связей.

Установлено, что возникающие ковалентные связи равноценны, несмотря на то, что $2s$ - и $2p$ - электроны атома углерода отличаются по форме и расположению в пространстве. Указанное противоречие объясняется (Л.Полинг, 1931г) тем, что в момент образования связи орбитали $2s$ - и $2p$ -электронов *смешиваются* и в итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме и с одинаковой энергией орбитали. Новые орбитали имеют форму неправильной восьмёрки, с большей электронной плотностью по одну сторону ядра, обладают минимумом энергии и их принято называть *гибридными*, а процесс их возникновения – *гибридизацией* (рис. 10).

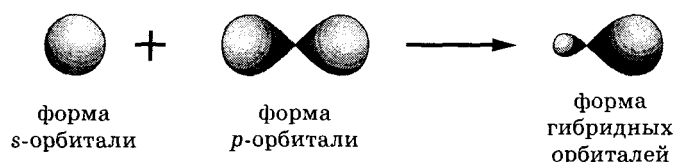


Рис. 10. Образование гибридных орбиталей

Гибридные орбитали за счёт большего перекрытия образуют более прочные связи, чем негибридизированные орбитали.

Число гибридных орбиталей равно числу орбиталей, участвующих в гибридизации.

В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода может находиться в трёх валентных состояниях с различным типом гибридизации.

1. **Первое валентное состояние, sp^3 -гибридизация** (рис. 11 а).

В результате смешения одной $2s$ - и трёх $2p$ - орбиталей (p_x -, p_y - и p_z) возникает четыре равноценные sp^3 -гибридные орбитали, направленные в пространстве к вершинам тетраэдра под углами $109^{\circ}28'$. Первое валентное состояние атома углерода характерно для предельных углеводородов.

2. **Второе валентное состояние, sp^2 -гибридизация** (рис. 11 б).

В результате смешения одной s - орбитали и двух p - орбиталей (p_x - и p_y -) образуется три гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (плоскость равностороннего треугольника). Негибридизированная $2p_z$ - орбиталь сохраняет свою прежнюю форму и располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей. В состоянии sp^2 -гибридизации атом углерода находится в молекулах имеющих двойную связь: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (алкены), в карбонильной $>\text{C}=\text{O}$, в карбоксильной $-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ группах и др.

3. **Третье валентное состояние, sp -гибридизация** (рис. 11 в).

При смешении одной s - и одной p - орбиталей образуется две гибридные орбитали, расположенные на одной прямой линии. Две p -орбитали, не участвующие в гибридизации, расположены в двух взаимноперпендикулярных плоскостях. Такой тип гибридизации характерен для атомов углерода, связанных тройной связью: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (алкины) и $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ (нитрилы).

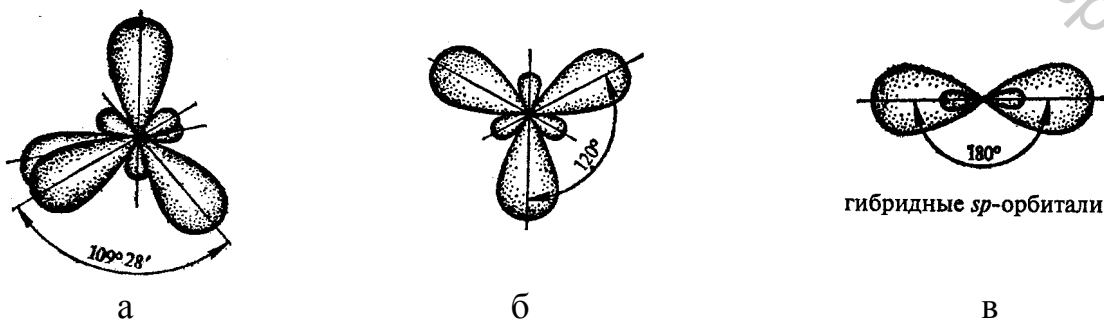


Рис. 11. Электронные орбитали атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (а), sp^2 -гибридизации (б) и sp -гибридизации (в)

4.8. Характеристики ковалентной связи

Орбитали взаимодействующих атомов могут перекрываться, образуя ковалентные связи двух типов: сигма (σ) и пи (π) – связи.

Если область перекрывания атомных орбиталей лежит на линии, соединяющей ядра атомов, то такой тип связи называется σ -связью.

σ -Связь образуется в молекуле водорода Н – Н (12а), в органических соединениях между гибридизированной орбиталью атома углерода и 1s-орбиталью атома водорода, связь С – Н (рис. 12 б), или между двумя гибридизированными орбиталями, связь С – С (рис. 12в). Гибридизированная орбиталь атома углерода может образовывать σ -связь и с негибридизированной р-орбиталью атома хлора (С – Cl), кислорода (С – ОН) и др. атомов. σ -Связь обладает большой прочностью, так как основная масса электронной плотности сосредоточена в небольшом пространстве между ядрами атомов. Одинарная или простая σ -связь характерна для предельных углеводородов, у которых атомы углерода находятся в первом валентном состоянии (sp^3 -гибридизации).

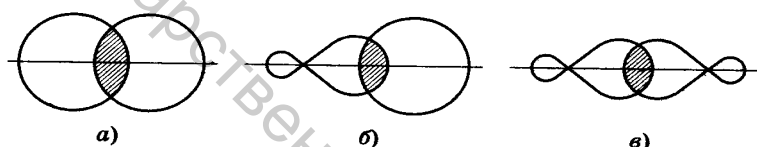


Рис. 12. Перекрывание орбиталей при образовании сигма (σ) связей:
Н – Н (а), С – Н (б) и С – С (в)

Связь, которая образуется при боковом перекрывании двух р-орбиталей соседних атомов углерода называется π -связью.

В этом случае возникает две области максимальной электронной плотности, расположенные по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов (рис. 13 а и б).

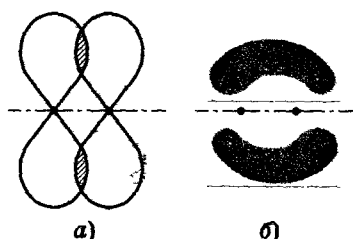


Рис. 13. Перекрывание орбиталей при образовании π - связи

Поэтому π - связь менее прочная чем σ - связь, и соединения с кратными связями более реакционноспособны, чем соответствующие им предельные углеводороды.

π - Связь характерна для соединений с двойной и тройной связью. Двойная связь является сочетанием σ - и π -связей, а тройная – σ - и двух π -связей.

Каждую ковалентную связь можно характеризовать длиной, валентным углом, энергией связи, а также полярностью и поляризуемостью.

Длина связи – это расстояние между центрами связанных атомов, выраженная в нанометрах ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Она зависит от природы атомов и характера связи между ними (одинарная, двойная или тройная). С повышением кратности длина связи становится короче ($\text{C} - \text{C}$ 0,154 нм, $\text{C} = \text{C}$ 0,134 нм, $\text{C} \equiv \text{C}$ 0,120 нм).

Направленность или валентный угол связи означает, что образование ковалентных связей атомом углерода происходит не в любых направлениях пространства, а только под определённым углом, величина которого зависит от валентного состояния атома углерода (типа гибридизации). При sp^3 -гибридизации валентный угол составляет $109^{\circ}28'$, при sp^2 -гибридизации – 120° , а при sp -гибридизации – 180° .

Энергией связи называется количество энергии, которое выделяется при образовании данной связи или затрачивается при её разрушении.

Энергия связи выражается в кДж/моль и служит мерой прочности связи. Чем больше энергия связи, тем она прочнее ($E_{\text{C-C}} = 350$ кДж/моль, $E_{\text{C=C}} = 620$ кДж/моль и $E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 810$ кДж/моль). Следовательно, тройная углерод-углеродная связь прочнее двойной, а двойная – прочнее простой связи.

Полярность связи обуславливается неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности между связанными атомами и зависит от их электроотрицательности (см. с 88). Полярность связи является важной характеристикой ковалентной связи и определяет реакционную способность органических соединений. Помимо полярности, присущей связям в статическом состоянии, каждая связь обладает ещё определённой поляризуемостью.

Поляризуемость связи (динамическая поляризация) – это мера смещения электронов связи под воздействием внешнего электрического поля или поля атакующего реагента, характера растворителя и т.д. Поляризуемость связи возрастает с уменьшением разности ЭО атомов, образующих эту связь. Следовательно, чем больше полярность связи в молекуле, тем меньше она поляризуется и наоборот. Например, в молекулах галогеноводородов от HF до HI поляризуемость связи возрастает и HI легко отщепляет протон под воздействием полярных молекул воды. Несмотря на низкую полярность связи между атомами иода и водорода HI является сильной кислотой. По этой причине иодалканы (RI) более реакционноспособны, чем другие галогеналканы.

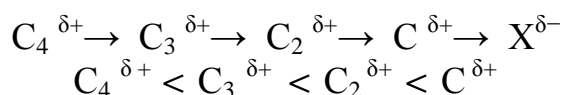
Так как электроны π -связи располагаются дальше от связываемых ядер, поляризуемость её значительно выше и она является менее прочной чем σ -связь.

4.9. Взаимное влияние атомов в молекуле

Реакционная способность органических соединений в значительной степени зависит от перераспределения электронной плотности ковалентной связи в нереагирующих молекулах. В симметричной молекуле, состоящей из схожих по электроотрицательности атомов, электронная плотность

распределена равномерно. Электронная плотность ковалентной связи между разными атомами всегда смещена в сторону более электроотрицательного атома. Однако в молекулах осуществляется и взаимное влияние атомов не связанных друг с другом, которое может передоваться двумя различными путями.

Например, заместитель X вызывает не только поляризацию связи C→X, но и оказывает влияние на распределение электронной плотности вдоль цепи σ-связей C–C, что приводит к появлению на атомах частичных зарядов (δ^+ и δ^-):

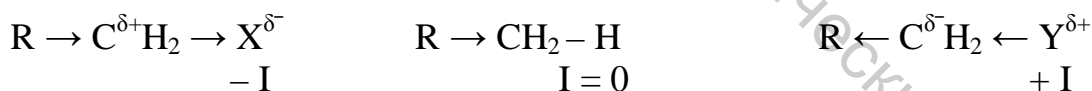


Передача электронного влияния заместителя по цепи путём последовательной поляризации σ-связей называется индуктивным эффектом и обозначается символом I.

В силу слабой поляризуемости σ- связи I-эффект передаётся по цепи и быстро уменьшается при удалении от заместителя.

Направление индуктивного эффекта заместителя принято графически изображать стрелкой, направленной в сторону более электроотрицательного атома.

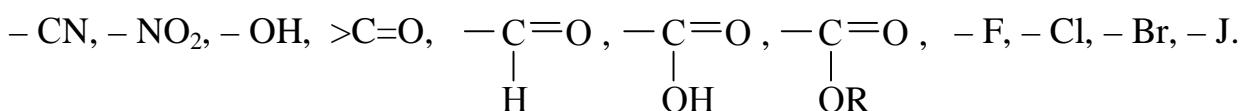
Если заместитель X оттягивает электроны σ- связи от атома углерода в свою сторону сильнее, чем атом водорода, индуктивный эффект которого принят за 0, то на нём появляется частичный отрицательный заряд (δ^-) и его *индуктивный эффект отрицательный (-I)*. Если же заместитель Y смещает электронную плотность σ- связи в сторону атома углерода сильнее, чем атом водорода, то на нём появляется частичный положительный заряд (δ^+) и его *индуктивный эффект положительный (+I)*.



Положительным индуктивным эффектом (+I) обладают алкильные группы, атомы металлов, анионы:

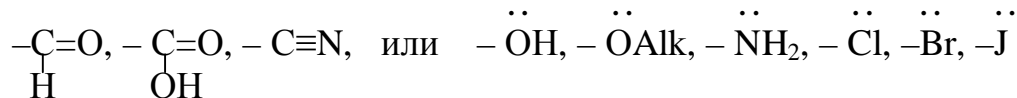


Большинство функциональных групп обладают *отрицательным индуктивным (-I) эффектом:*



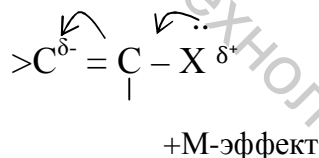
Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π- связям сопряжённой системы, называют мезомерным эффектом или эффектом сопряжения.

Для проявления мезомерного эффекта необходимо наличие в молекуле участка с сопряжёнными связями, где простые связи чередуются с кратными. При этом сопряжённый участок либо уже существует в молекуле ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), либо он возникает в молекуле с изолированной кратной связью за счёт введения в неё заместителя, содержащего π -связь или атом с неподелённой парой р-электронов ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$), где X:

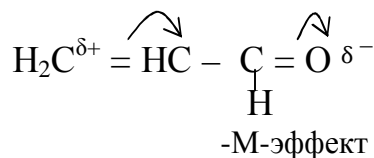


В одном и другом случаях происходит перекрывание π - или р-орбиталей заместителя с параллельными π -орбиталями кратных связей, т.е. осуществляется π,π - или p,π -сопряжение. Образовавшееся единое π -электронное облако под влиянием заместителя распределяется неравномерно. На противоположных концах сопряжённой системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку частичные заряды. Графически смещение общего электронного облака обозначается изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

Заместители, повышающие электронную плотность в сопряжённой системе, проявляют *положительный мезомерный эффект (+M)*. Положительным мезомерным эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподелённой парой электронов или целым отрицательным зарядом. Такие заместители рассматриваются как *электронодонорные (ЭД)*.



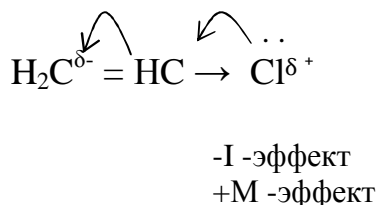
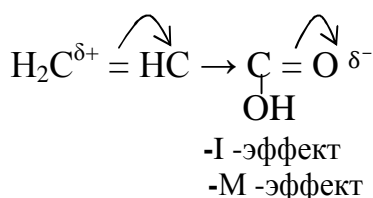
Заместители, оттягивающие электронную плотность из сопряжённой системы, проявляют *отрицательный мезомерный эффект (-M)*. Отрицательным мезомерным эффектом обладают ненасыщенные группировки и положительно заряженные атомы, которые рассматриваются как *электроноакцепторные (ЭА)* заместители.



В отличие от индуктивного эффекта мезомерный эффект передаётся по цепи сопряжённых связей без ослабления.

Мезомерный эффект заместителя может совпадать по знаку с индуктивным эффектом, но может иметь и противоположный знак.

Например, группа $-\text{COOH}$ обладает отрицательным индуктивным эффектом и отрицательным мезомерным эффектом, а атом хлора обладает отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным эффектом:



В целом при оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле необходимо учитывать суммарное действие индуктивного и мезомерного эффектов.

Электронные эффекты заместителей представлены в таблице 8.

Таблица 8

Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Суммарное электронное влияние заместителя в сопряжённых системах
	Индуктивный	Мезомерный	
Алкил (-CH ₃ , -C ₂ H ₅ и т.д.)	+I	-	Электронодоноры
-NH ₂ , -NAlk, -NAlk ₂	-I	+M	Электронодоноры (+M >> -I)
-OH	-I	+M	Электронодонор (+M > -I)
Алкокси (-OCH ₃ , -OC ₂ H ₅ и т.д.)	-I	+M	Электронодоноры (+M > -I)
Галогены	-I	+M	Электроноакцепторы (-I > +M)
-NO ₂	-I	-M	Электроноакцептор
-COOH	-I	-M	Электроноакцептор
-SO ₃ H	-I	-M	Электроноакцептор
>C=O	-I	-M	Электроноакцептор

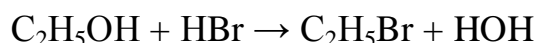
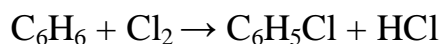
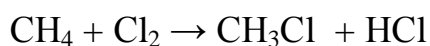
4.10. Типы органических реакций

Органические реакции классифицируют по различным признакам.

1. Тип реакции описывает вид изменений в молекулах исходных веществ в соответствии с конечным результатом:

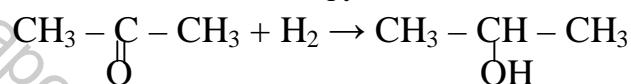
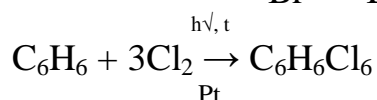
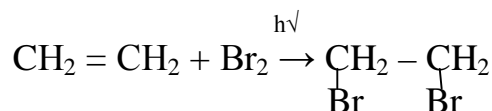
а) реакции замещения (S от англ. substitution) – химическая реакция, в которой участвует два вещества, при этом атом (или группа атомов) одного вещества замещается атомом (или группой атомов) другого вещества, что приводит к образованию новых соединений.

Реакции замещения характерны для предельных и ароматических углеводородов, спиртов, галогенопроизводных и др. соединений:

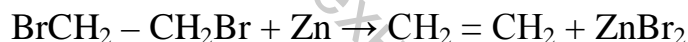
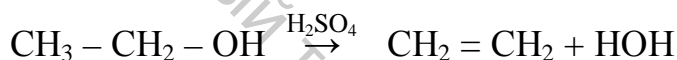
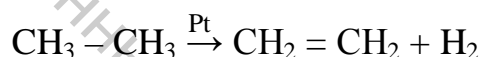


б) *реакции присоединения* (Ad от англ. addition). В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество.

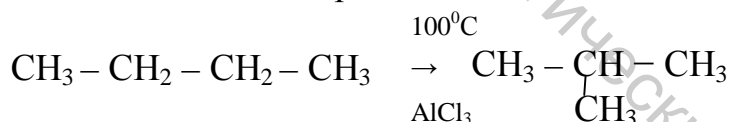
Необходимым условием реакции является наличие кратной связи в молекуле одного из исходных веществ. Реакции присоединения характерны для непредельных углеводородов, бензола, для альдегидов и кетонов, аминов и др.:



в) *реакции отщепления* или элиминирования (E от англ. elimination) приводят к образованию вещества с кратной связью:



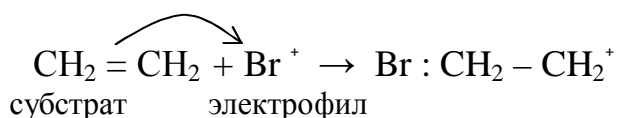
г) *реакции изомеризации* или *перегруппировки* – превращение органического соединения в его изомер:



2. В зависимости от вида реагента, вызывающего разрыв связи, химические реакции делят на радикальные и ионные (электрофильные и нуклеофильные).

Основное органическое вещество, участвующее в реакции, называют *субстратом*, а другой компонент реакции, который атакует субстрат называют *реагентом*. В субстрате атом, у которого происходит изменение характера связи, является *реакционным центром* молекулы. Реагенты, атакующие реакционный центр, могут быть трёх основных типов: *радикальные*, *электрофильные* и *нуклеофильные*.

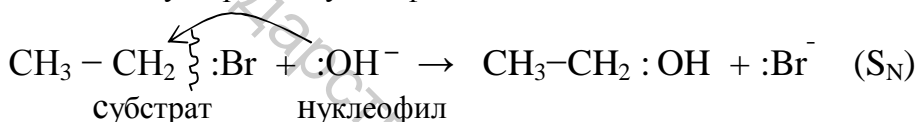
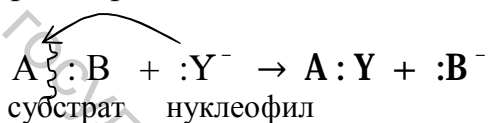
Радикальные реагенты (радикалы) – это частицы, имеющие неспаренный свободный электрон. Радикальные реагенты образуются в результате *гомолитического* (равноценного) разрыва ковалентной связи. Гомолитическому разрыву подвергаются обычно неполярные или малополярные ковалентные



Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы) – это частицы, имеющие электронную пару на внешнем электронном уровне, которую они предоставляют субстрату для образования новой ковалентной связи.

Таковыми реагентами могут быть отрицательно заряженные частицы – OH⁻, Cl⁻, Br⁻, C₂H₅O⁻, CN⁻, SO₄H⁻, HCOO⁻, молекулы с неподелёнными электронными парами – :NH₃, H₂O:, R – OH . Нуклеофилы являются донорами электронной пары.

Реакции, в которых образование новой ковалентной связи осуществляется за счёт электронов реагента, называются нуклеофильными (символ N):



Таким образом, химические реакции органических веществ осуществляются путём разрыва химических связей в молекулах субстрат – реагент и образованием новых связей в конечных продуктах, т.е. характеризуются определённым направлением и механизмом разрыва связи.

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

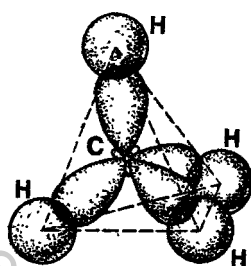
Глава 5

УГЛЕВОДОРОДЫ

5.1. Алканы (предельные или насыщенные УВ, парафины)

Алканами или предельными УВ называют соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода, соединённых между собой только σ -связями, и не содержат циклов. В алканах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

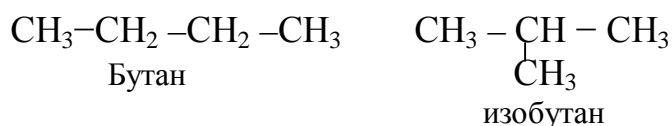
Простейшим представителем этого класса является метан, содержащий один атом углерода и четыре атома водорода:



Метан является родоначальником гомологического ряда предельных углеводородов, *общая формула* которых имеет вид C_nH_{2n+2} и отражает соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда.

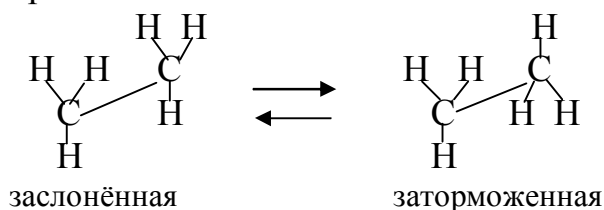
Изомерия. Для алканов характерна структурная и конформационная изомерия, которая представляет собой один из видов пространственной изомерии.

Структурные изомеры отличаются порядком соединения атомов углерода в молекуле или углеродным скелетом, но не отражают их пространственного расположения.



С увеличением числа углеродных атомов в молекуле УВ число изомеров быстро растёт: для C_4H_{10} существует 2 изомера; для C_5H_{12} – 3; для C_6H_{14} – 5; для C_7H_{16} – 9; для C_8H_{18} – 18 и т.д.

Расположение атомов в молекуле может изменяться вследствие поворота вокруг связи C – C без их разрыва (см. с 78). При этом возникают различные поворотные изомеры – *конформации*. Например, молекула этана имеет два конформационных изомера:

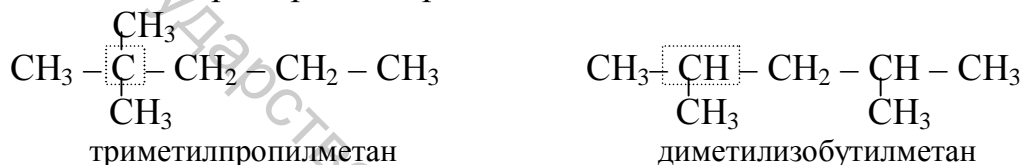


С увеличением длины цепи возрастает свободное вращение вокруг С–С связей, что приводит к появлению большого количества конформационных превращений. Углеродная цепь может изгибаться и принимать различные конформации – зигзагообразную, клешневидную и др.

Так как конформационные формы сравнительно легко переходят друг в друга при комнатной температуре, они не являются различными соединениями – это разные формы молекул одного и того же вещества.

Номенклатура. Для названия разветвлённых предельных УВ используют рациональную и заместительную номенклатуры.

По рациональной номенклатуре алканы рассматриваются как производные метана, в молекуле которого атомы водорода замещены на алкильные группы. За метановый атом принимают атом углерода с наименьшим числом атомов водорода. При составлении названия перечисляют алкильные радикалы в порядке их старшинства (указывая их количество, если они одинаковые) и называют метан. Например, изомеры C_7H_{16} называют:

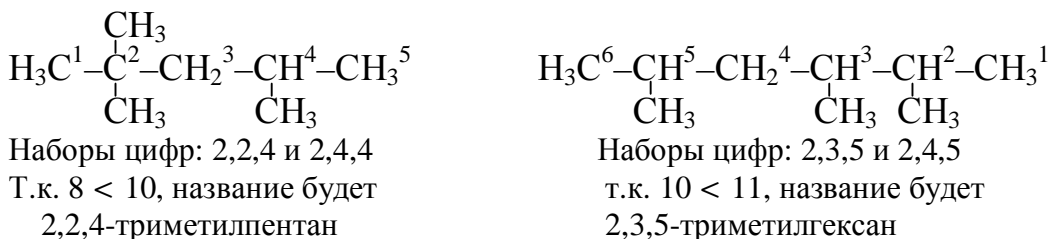


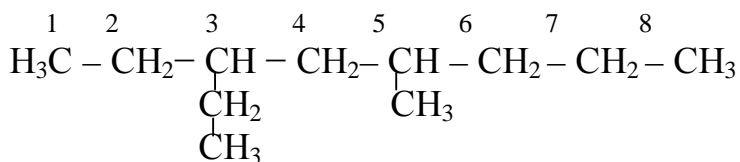
Согласно заместительной номенклатуре (правила ИЮПАК) все алканы имеют окончание **ан** и их названия составляются следующим образом:



1. За основу названия данного соединения выбирают *главную цепь*, содержащую наибольшее число атомов углерода. Если в молекуле можно выделить две цепи одинаковой длины, то за главную выбирают ту из них, которая имеет больше разветвлений.

2. Затем эту цепь нумеруют таким образом, чтобы сумма цифр, характеризующая положение заместителей была минимальной. Число цифр должно быть равно числу боковых цепей, даже если заместители находятся при одном атоме углерода:





Набор цифр: 3 + 5; 4 + 6
 т.к. 3 < 5, название будет
 5-метил-3-этилоктан

Физические свойства. Первые четыре члена гомологического ряда алканов при обычных условиях – газообразные вещества без цвета и запаха. Углеводороды от C₅ до C₁₅ – жидкости без цвета с запахом бензина или керосина, от C₁₆ и выше – твёрдые вещества без запаха так как мало летучи.

В гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, а также относительные плотности т. к. с ростом углеводородной цепи увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия. Алканы с разветвлённой цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью. Это объясняется тем, что уменьшаются межмолекулярные взаимодействия, что требует меньших затрат энергии. Температуры плавления, наоборот, повышаются с ростом разветвлённости цепи т. к. уменьшается подвижность молекул. Плотности всех алканов ниже 1 г/см³. Они практически не растворимы в воде, но растворяются в эфире и других органических растворителях.

Химические свойства. В химическом отношении алканы мало активны. Это объясняется тем, что атомы углерода находятся в состоянии sp³-гибридизации, имеют тетраэдрическую конфигурацию и образуют четыре σ-связи C – C и C – H с валентным углом между ними 109°28'. Длины связей C – C и C – H составляют 0,154 и 0,112 нм, а их энергия соответственно 350 и 415 кДж/моль. Все σ-связи отличаются высокой прочностью, низкой полярностью (полярность связи C – H близка к нулю) и трудно поляризуемые.

Вследствие насыщенности всех связей атомов углерода они не способны к реакциям присоединения. При комнатной температуре они не реагируют с большинством химических реагентов. При сравнительно невысоких температурах протекает небольшое число реакций, при которых происходит разрыв связи C – H и замена атома водорода на другие атомы или группы атомов – *реакции замещения*. Возможны также *реакции отщепления* (элиминирования), которые протекают за счёт разрыва связей C – C и C – H, но без замены атома водорода на другие атомы. Такие реакции приводят к образованию кратной связи.

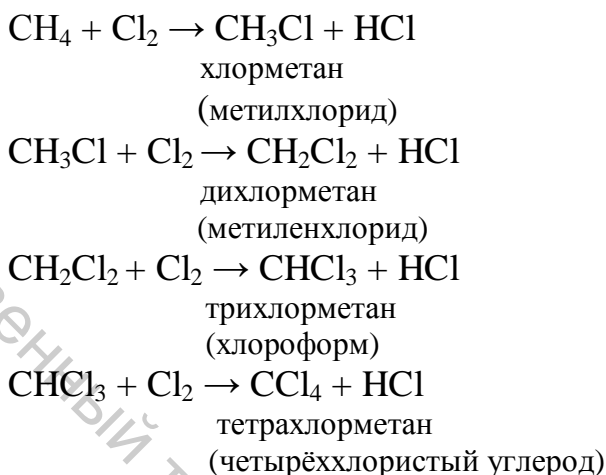
Связи C – C и C – H, обладая незначительной полярностью, склонны к гомолитическому разрыву связи, что приводит к образованию радикалов, а не ионов. Поэтому реакции алканов в большинстве случаев идут по *радикальному механизму*.

Реакции замещения. Несмотря на то, что энергия связей C–H (370 – 420 кДж/моль) больше энергии связи C – C (350 кДж/моль), разрыв предпочтительнее идёт по связи C – H. Это связано с большей доступностью

связи С – Н для атаки реагента. Энергия связей С – Н в алканах зависит от того, с каким атомом углерода связан атом водорода, и равна соответственно: с первичным 420 кДж/моль, вторичным – 390 кДж/моль и третичным – 370 кДж/моль. Поэтому в химических реакциях легче идёт замещение атома водорода у третичного атома углерода, труднее у вторичного и ещё труднее у первичного.

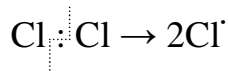
К важнейшим реакциям замещения относят реакции: галогенирования, нитрования и сульфохлорирования.

Галогенирование (действие галогенов) протекает с замещением атома водорода на атом галогена на свету (фотохимическое) или при температуре 300⁰С (термическое). Например, хлорирование метана:

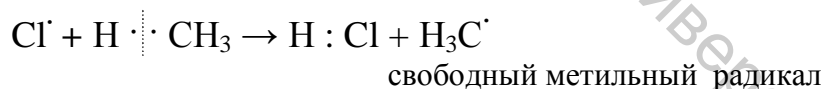


Как было установлено академиком Н.Н.Семёновым, эта реакция идёт по радикально-цепному механизму по стадиям.

1. Под действием кванта ультрафиолетового излучения разрывается связь в молекуле хлора гомолитически, что приводит к образованию радикалов хлора – *иницирование реакции*:

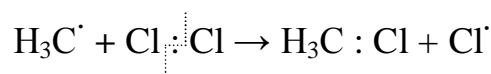


Образовавшийся радикал хлора разрывает связь С – Н в молекуле метана гомолитически, что приводит к образованию свободного углеводородного радикала по схеме:



Эту стадию процесса называют *зарождение цепи*.

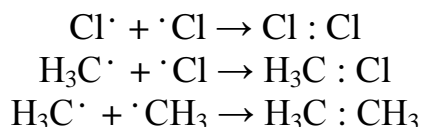
2. Свободный метильный радикал отрывает затем радикал хлора от молекулы хлора, образуя хлористый метил и новый радикал хлора:



Действуя подобным образом, радикал хлора вызывает замещение других атомов водорода в молекуле метана, реакция идёт самопроизвольно до полного замещения атомов водорода.

Эту стадию процесса называют *рост цепи*.

3. Заканчивается реакция *обрывом цепи*, который осуществляется в результате взаимодействия радикалов:

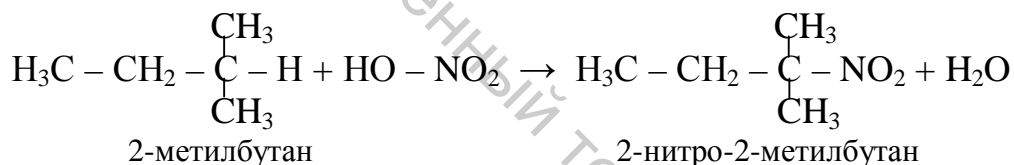


Процессы такого типа называются *цепными реакциями*.

Хлористый метилен, хлороформ, четырёххлористый углерод используются в качестве растворителей смол, жиров, восков и др. веществ.

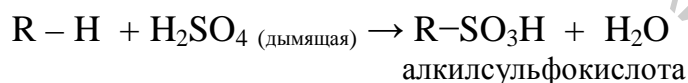
В качестве галогенирующих реагентов применяют не только хлор, но и бром (фтор действует слишком энергично, разрушая молекулу, а с йодом реакция не идёт из-за восстанавливающего действия образовавшегося HI).

Нитрование. Концентрированная азотная кислота при обычной температуре не действует на алканы. При нагревании она действует как окислитель. Однако при нагревании (около 140°C) алканов с разбавленной азотной кислотой и под давлением идёт реакция нитрования, один из атомов водорода предельного УВ замещается на остаток NO_2 (нитрогруппа) и выделяется вода:

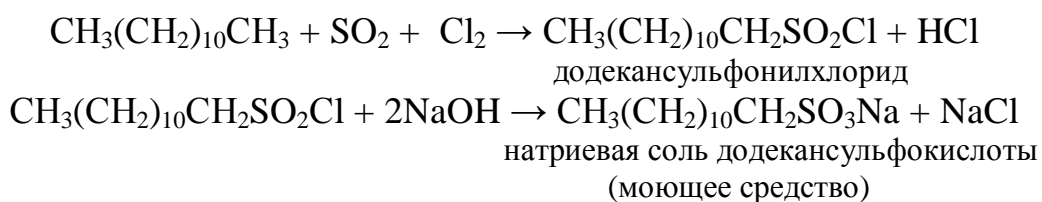


Эта реакция была открыта М.И. Коноваловым (1889 г) и известна как *реакция Коновалова*. Нитроалканы применяются в резиновой промышленности в качестве вулканизаторов, при получении пластмасс, в качестве растворителей и для различных синтезов.

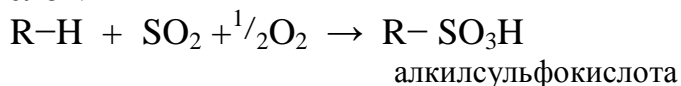
Сульфохлорирование и сульфоокисление. Алканы с серной кислотой взаимодействуют с трудом и сопровождаются, как правило, окислением.



Значительно легче сульфируются алканы при совместном действии SO_2 и Cl_2 (сульфохлорирование). Эта реакция имеет большое значение в производстве моющих средств. Алканы с числом атомов углерода $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ в условиях ультрафиолетового облучения подвергаются действию смеси диоксида серы и хлора, что приводит к образованию сульфонилхлоридов, которые при щелочном гидролизе дают соли сульфоокислот:

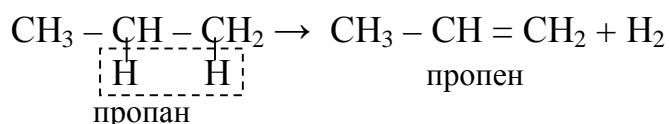


Сульфюокисление алканов протекает при совместном действии SO₂ и O₂ с образованием сульфюокислот.

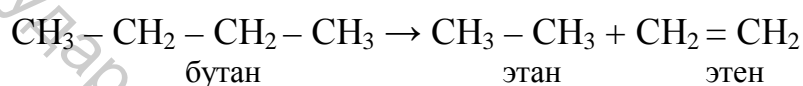


Реакции отщепления (элиминирования). Важнейшими реакциями элиминирования являются дегидрирование и крекинг.

Дегидрирование – реакция внутримолекулярного отщепления водорода. Она идёт при нагревании в присутствии катализатора (Cr₂O₃) за счёт разрыва связи С – Н:



Крекинг – реакции расщепления молекул алканов на более простые насыщенные и ненасыщенные УВ:

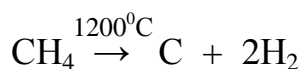


Эти реакции идут за счёт разрыва связи С – С при нагревании до 400-600⁰С и имеют большое практическое значение. Таким путём высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в ценные жидкие низкокипящие продукты – бензин, керосин, а также в простейшие газообразные УВ, которые являются сырьём для органического синтеза.

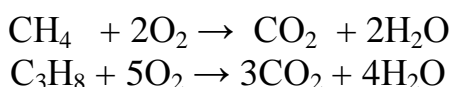
При температурах выше 800⁰С происходит пиролиз – разложение, с образованием различных продуктов. Например, при высоких температурах (1000-1100⁰С) в молекуле метана разрушаются три связи С–Н с образованием трёхвалентной частицы, которые димеризуясь образуют молекулу ацетилена:



При более высокой температуре (1100-1600⁰С) в молекуле метана разрушаются все связи С–Н, что приводит к образованию сажи и водорода:

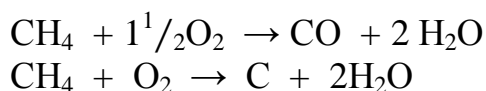


Окисление. Алканы при обычной температуре устойчивы к действию кислорода воздуха и таких окислителей, как хромовая смесь и перманганат калия. При температуре выше 300⁰С они воспламеняются и сгорают с образованием СО₂ и Н₂О:

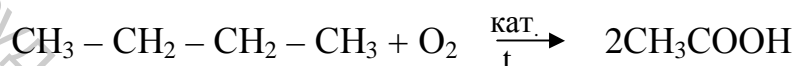


Реакция горения алканов сопровождается выделением большого количества тепла и широко используется на практике. Природный газ, нефть, попутные нефтяные газы являются источниками тепла и энергии.

При ограниченном доступе кислорода образуются продукты неполного сгорания. Например:



При температуре около 200⁰С алканы окисляются кислородом воздуха в присутствии катализатора, образуя кислородсодержащие вещества (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты) с меньшим количеством атомов углерода в молекуле. При этом происходит не только окисление, но и расщепление молекулы УВ. Например, окислением бутана в промышленности получают уксусную кислоту:

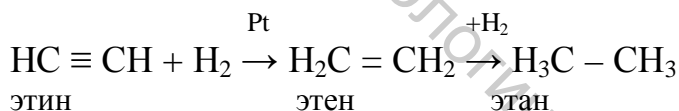


При каталитическом окислении высших алканов нормального строения получают синтетические жирные кислоты, содержащие от С₁₀ до С₂₀ и выше атомов углерода.

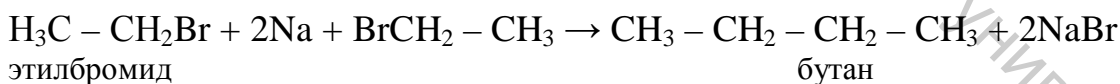
Получение. Природными источниками предельных углеводородов является нефть, попутные нефтяные газы и природный газ, который на 98% состоит из метана.

К синтетическим методам получения алканов относят:

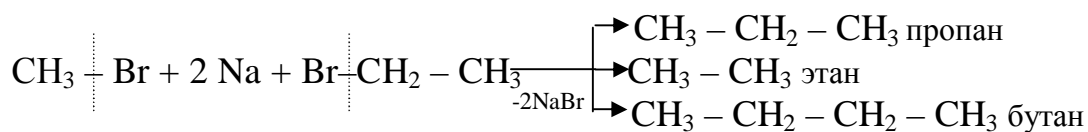
1. *Гидрирование непредельных углеводородов* в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):



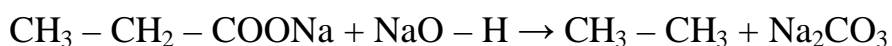
2. *Реакция Вюрца* (1870 г). При действии металлического натрия на моногалогеналкилы получают алканы с большим числом атомов углерода в цепи, чем в исходных соединениях:



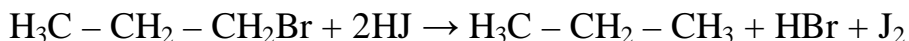
Синтез Вюрца применяют в основном для получения УВ из одинаковых молекул моногалогеналкилов. Если в реакцию вводят различные молекулы галогеналкилов, то образуется не один алкан, а их смесь:



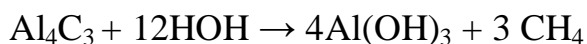
3. *Сплавлением солей одноосновных карбоновых кислот со щелочами* получают алканы на один атом углерода меньше, чем в исходной карбоновой кислоте:



4. Восстановлением моногалогеналкилов йодоводородной кислотой при высокой температуре получают алканы с тем же числом атомов углерода:



5. Метан может быть получен гидролизом карбида алюминия:

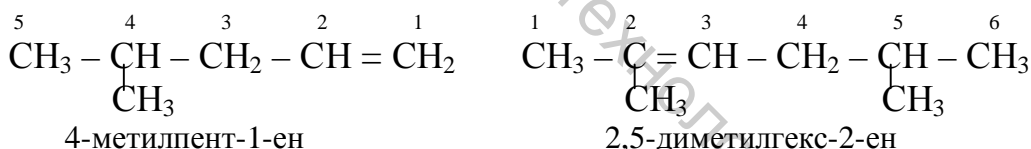


5.2. Алкены (этиленовые углеводороды)

Алкенами называют непредельные углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную углерод - углеродную связь ($\text{C} = \text{C}$).

Широко используется в литературе старое название – *олефины*, или по первому члену гомологического ряда – этилену, их называют *этиленовыми углеводородами*. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Номенклатура. По правилам заместительной номенклатуры выбирается самая длинная цепь, содержащая двойную связь, которая получает название соответствующего алкана, в котором суффикс *-ан* заменяется на *-ен*. Нумерацию этой цепи начинают с того конца, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи указывают цифрой, которую ставят после названия цепи. Остальной порядок составления названия такой же, как и в случае алканов. Например:



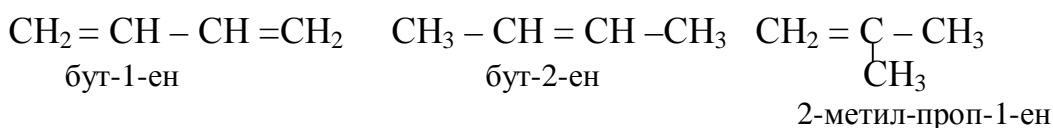
По рациональной номенклатуре этиленовые углеводороды рассматривают как производные этилена:



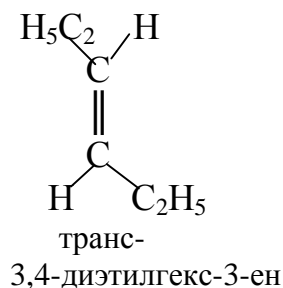
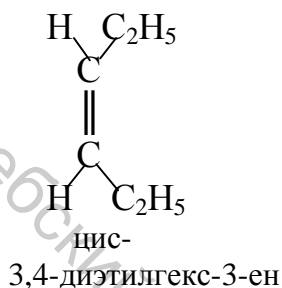
Алкены простого строения часто называют, заменяя суффикс *-ан* в предельных УВ на *-илен*: этан – *этилен*, пропан – *пропилен* и т.д.

Изомерия. Для алкенов характерна структурная изомерия и π-диастереомерия (вид пространственной конфигурационной изомерии) (с.79).

Помимо изомерии углеродного скелета, у алкенов появляется изомерия положения двойной связи. Поэтому число структурных изомеров больше, чем у алканов. Например, у бутана – два изомера, а бутен имеет три изомера:



π -Диастереомерия характерна для алкенов с различными заместителями по концам двойной связи (79). Два стереоизомера различаются расположением заместителей относительно плоскости двойной связи. В *цис*-изомере оба заместителя расположены по одну сторону, в *транс*-изомере – по разные стороны от плоскости двойной связи:



Физические свойства. Простейшие алкены, как и алканы – газообразные вещества (у.н.), начиная с C_5 – низкокипящие жидкости, а с $C_{18}H_{36}$ – твёрдые вещества. С увеличением молекулярной массы повышаются температуры кипения и плавления. Температура кипения *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров, а температура плавления – наоборот. Как и алканы, они не растворимы в воде, имеют меньшую плотность, чем вода и хорошо растворимы в органических растворителях. Этилен и пропилен горят коптящим пламенем.

Строение алкенов и химические свойства. Атомы углерода, связанные двойной связью, в молекуле алкена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый из них образует три σ -связи, лежащие в одной плоскости под углом 120° . Негибридизованные *p*-орбитали расположены перпендикулярно к плоскости σ -связей и параллельно друг другу. Вследствии бокового перекрывания они образуют вторую связь, которая называется π -связью. На рис. 14 приведена схема расположения атомов и связей в молекуле этилена.

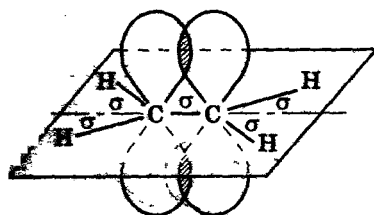
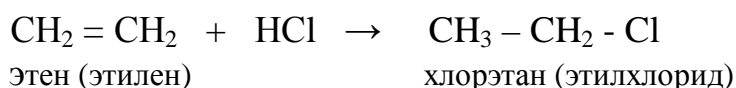


Рис. 14. Строение этилена

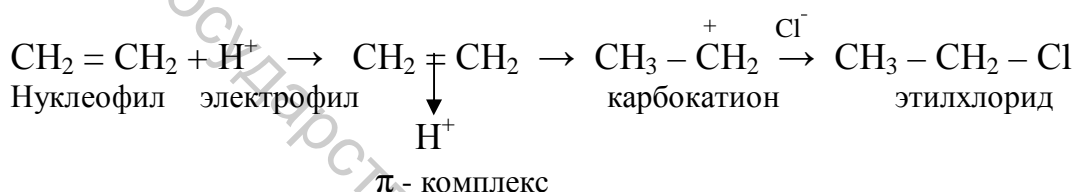
Боковое перекрывание негибридизованных *p*-орбиталей, приводит к сближению атомов углерода, и длина двойной связи становится короче, она равна 0,134 нм, а энергия двойной связи равна 620 кДж/моль. Это говорит о том, что двойная связь между атомами углерода не является простым удвоением одинарной связи, а представляет собой сочетание σ - и π -связей. Энергия π -связи меньше энергии σ -связи (350 кДж/моль) и составляет около $620 - 350 = 270$ кДж/моль, следовательно, она менее прочная. Электроны π -связи менее прочно удерживаются ядрами атомов, чем электроны σ -связи, поэтому π -связь легче поляризуется и пространственно более доступна для атаки реагентов.

Наиболее характерны для алкенов *реакции присоединения*, приводящие к разрыву π -связи, и образованию двух новых σ -связей с атомами молекулы реагента. В большинстве случаев разрыв π -связи происходит по гетеролитическому типу, и присоединение носит *электрофильный характер* (Ad_E). Двойная связь является донором электронов, и молекула проявляет нуклеофильные свойства.

Механизм электрофильного присоединения начинается с атаки электрофильной частицы на нуклеофильную молекулу и протекает по стадиям. Например, присоединение хлороводорода к этилену (*гидрогалогенирование*):



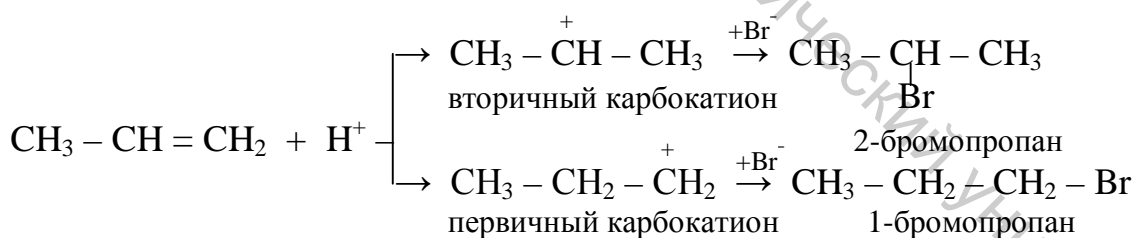
Механизм реакции (Ad_E):



Правило Марковникова (1869 г): при электрофильном присоединении соединений типа HX к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода двойной связи.

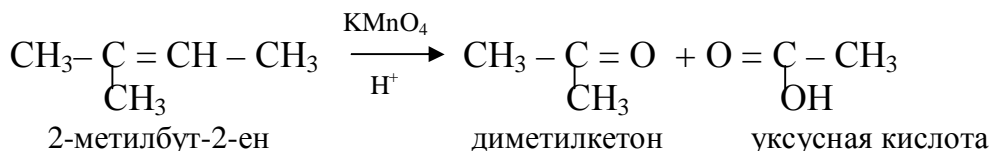
Например, при присоединении HBr к молекуле пропена основным продуктом будет 2-бромпропан, а не 1-бромпропан:

Механизм реакции (Ad_E):

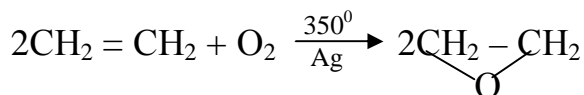


Теоретическое обоснование правила Марковникова заключается в том, что вторичный карбокатион более устойчив, так как он стабилизируется за счёт положительного эффекта двух метильных групп, и образуется быстрее. Первичный карбокатион менее устойчив и образуется медленнее, поскольку его стабилизации способствует положительный индуктивный эффект только одной этильной группы.

Присоединение воды (*гидратация алкенов*) идёт в присутствии катализаторов (конц. H_2SO_4 , ZnCl_2 и др.) согласно правилу Марковникова с образованием спиртов:

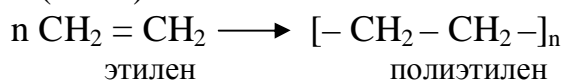


При окислении этилена кислородом воздуха в присутствии металлического серебра образуется оксид этилена:



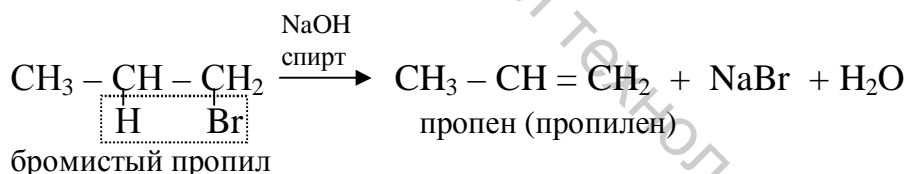
Оксид этилена

Полимеризация – присоединение большого числа одинаковых молекул с кратными связями с образованием макромолекулярных веществ, которые называют высокомолекулярными или полимерами. Подробно о реакции полимеризации см. гл. 9.1. (с.196).

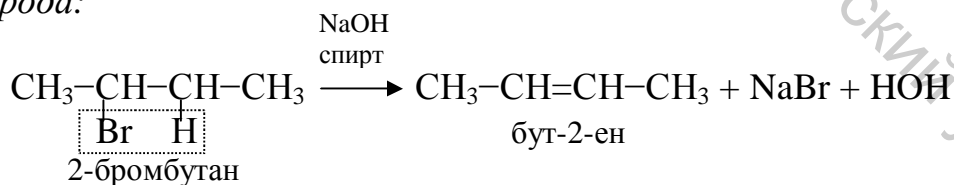


Способы получения алкенов. Газообразные алкены (этен, пропен, бутены) выделяют из газов нефтепереработки и крекингем алканов, содержащихся в нефти. В промышленности алкены получают реакцией отщепления:

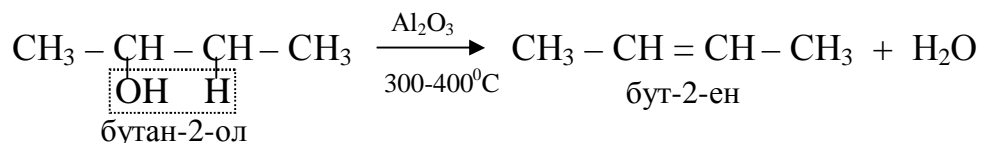
1. При действии спиртовых растворов щелочей на галоидпроизводные *отщепляется галогеноводород* и образуется двойная связь:



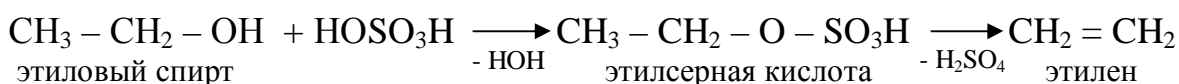
Реакция отщепления подчиняется **правилу Зайцева** – атом водорода отщепляется легче от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода:



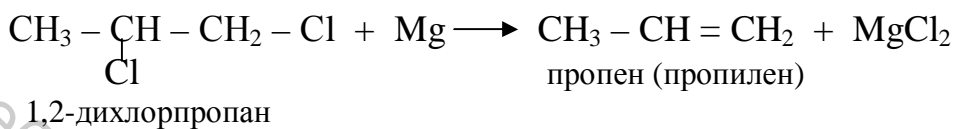
2. **Дегидратация спиртов** (отщепление молекулы воды). При пропускании паров спирта над оксидом алюминия при 300 – 400⁰С молекула воды отщепляется в соответствии с правилом Зайцева и образуется двойная связь:



При действии на спирты серной кислоты в мягких условиях реакция идёт через промежуточную стадию образования эфира серной кислоты:



3. *Дегалогенированием* вицинальных дигалогеналканов (с атомами галогенов у соседних углеродных атомах) при действии Zn или Mg:



Применение. Алкены широко применяются для синтеза различных органических веществ: спиртов, галоидпроизводных, гомологов бензола, в качестве мономеров для производства высокомолекулярных соединений.

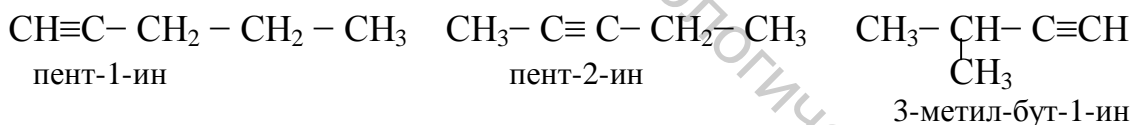
5.3 Алкины (ацетиленовые углеводороды).

Алкинами называют ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную углерод-углеродную связь ($\text{C} \equiv \text{C}$).

Простейшим представителем алкинов является ацетилен C_2H_2 . Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

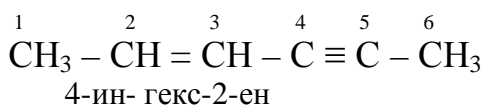
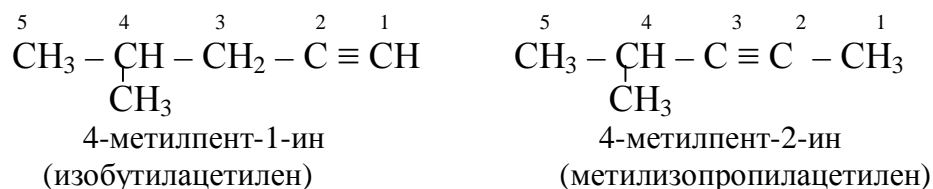
Изомерия. Для алкинов характерна структурная изомерия, которая обусловлена строением углеродного скелета и положением тройной связи.

Например, углеводород C_5H_8 имеет три изомера:



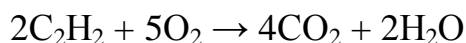
Номенклатура. По рациональной номенклатуре их рассматривают как продукты замещения ацетилена; по правилам заместительной номенклатуры названия алкинов имеют окончание **-ин**. Выбор главной цепи и начало нумерации определяет тройная связь. Если в цепи есть двойная и тройная связь, то начало нумерации определяет двойная связь.

Например:



Физические свойства. Алкины, содержащие в молекуле от C_2 до C_4 – газы, начиная с C_5 – жидкости, а высшие алкины с C_{16} и выше – твёрдые тела.

Ацетилен при обычных условиях – газообразное вещество, не имеет запаха, горит сильно коптящим пламенем. Технический ацетилен, который получают из карбида кальция, имеет специфический запах, который объясняется присутствием различных примесей. При горении ацетилена в кислороде пламя достигает температуры $3000^{\circ}C$. Этим пользуются для сварки и резки металлов.



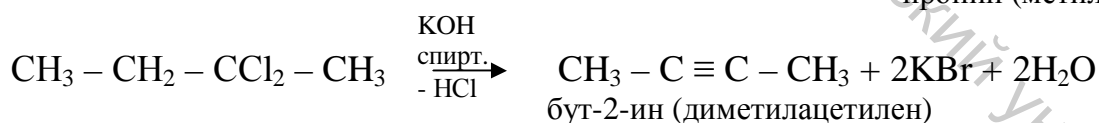
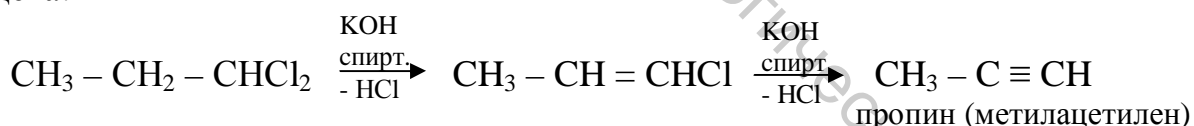
Смесь ацетилена с воздухом взрывоопасна, поэтому в обращении с ацетиленом требуется большая осторожность.

Ацетилен получают в промышленности в огромных количествах, так как является ценным сырьём для производства многих химических соединений: уксусного альдегида, уксусной кислоты, акрилонитрила, винилхлорида и др., которые используются для синтеза полимеров.

Сырьевыми источниками ацетилена являются уголь, природный газ, нефть. В промышленности ацетилен получают высокотемпературным крекингом метана и карбидным способом:



Гомологи ацетилена получают действием спиртового раствора щёлочей на дигалогеналканы, реакция отщепления галогеноводорода идёт по правилу Зайцева:



Химические свойства. Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи $-C \equiv C-$. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии sp -гибридизации, расположены на одной прямой и образуют три σ -связи, которые расположены под углом 180° . Две негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода расположены под прямым углом (90°) друг к другу. Перекрываясь попарно, они образуют две π -связи, расположенные в двух перпендикулярных плоскостях. Тройная связь представляет собой сочетание одной σ - и двух π -связей. Расположение атомов и химических связей в молекуле ацетилена изображено на рис. 15.

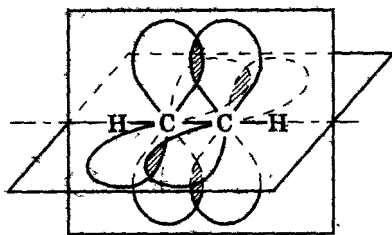
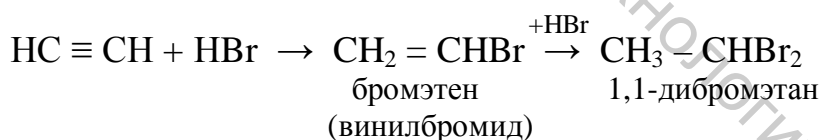
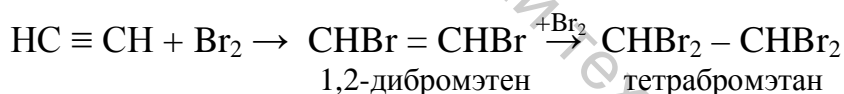


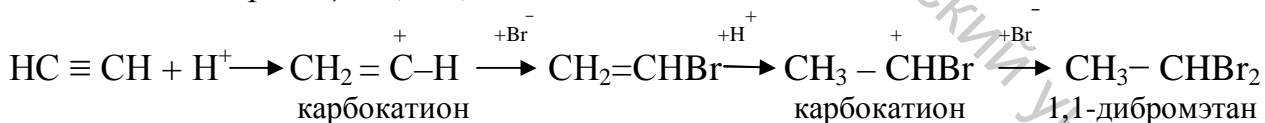
Рис. 15. Строение ацетилена

Длина тройной связи равна 0,120 нм, а энергия её образования ($\sigma + 2\pi$) составляет 810 кДж/моль. Разница энергий образования ацетилена и этилена (810 – 620) составляет 190 кДж/моль, в то время как разница энергий образования этилена и этана – 270 кДж/моль. Наличие π -связей обуславливает способность алкинов, так же как и алкенов, вступать в реакции присоединения. Но укорочение тройной связи (0,120 нм) по сравнению с двойной (0,134 нм) приводит к заметному уменьшению поляризуемости и, как следствие, к понижению реакционной способности в отношении к электрофильным реагентам (например, Hal_2 , Hhal). Присоединение нуклеофильных реагентов происходит легче, чем к алкенам.

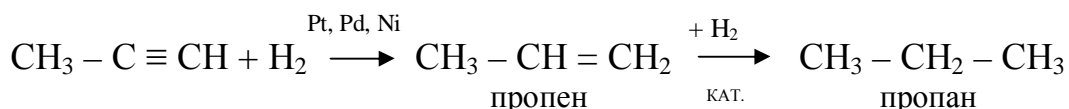
Реакции электрофильного присоединения идут аналогично соответствующим реакциям алкенов, но в две последовательные стадии:



Механизм реакции (A_{E}):

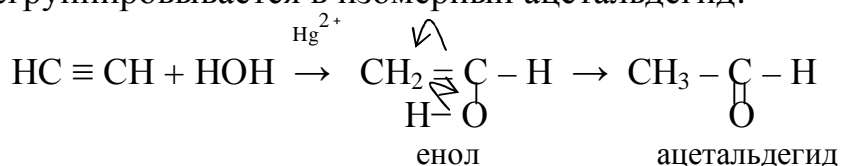


Алкины гидрируются действием молекулярного водорода в присутствии катализаторов. Присоединение водорода идёт легче, чем у алкенов, т.к. алкины образуют более прочные комплексы с катализатором.

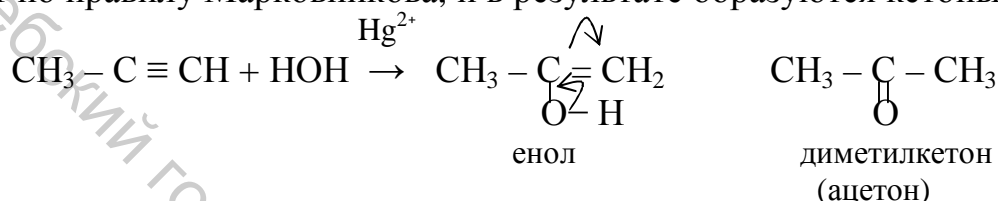


Пониженная способность алкинов к реакциям электрофильного присоединения проявляется в том, что в отличие от алкенов, присоединение воды протекает в присутствии солей ртути (II). Эта реакция была открыта М. Г. Кучеровым (1881 г.) и получила название реакции Кучерова.

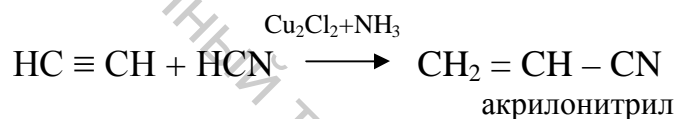
Первоначально образуется неустойчивый продукт с гидроксигруппой у атома углерода, связанного двойной связью, – виниловый спирт (*енол*), который перегруппировывается в изомерный ацетальдегид:



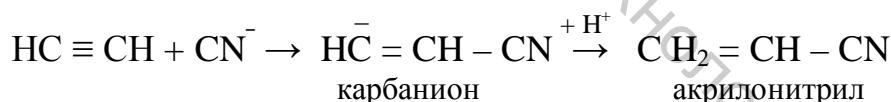
Гомологи алкинов вступают в реакцию с водой легче ацетилена, реакция идёт по правилу Марковникова, и в результате образуются кетоны:



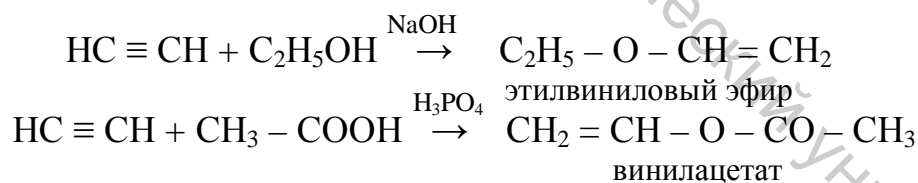
Учитывая характер *sp*-гибридизации углеродных атомов в ацетилене, при которой электронная плотность повышена в области связи $\text{C} \equiv \text{C}$, ядра атомов углерода оголены и более доступны для реагентов, поэтому для алкинов характерны реакции с *нуклеофильными реагентами* (HCN , R-OH , R-COOH). Например, при каталитическом действии Cu_2Cl_2 и NH_3 к ацетилену присоединяется синильная кислота с образованием акрилонитрила:



Механизм реакции (A_N):

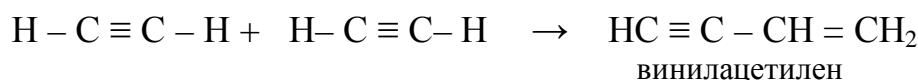


Аналогично идёт присоединение спиртов и карбоновых кислот к ацетилену:

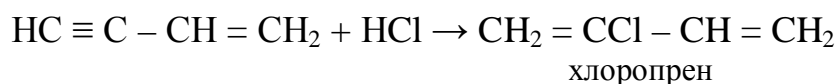


Продукты этих реакций применяются в производстве полимеров.

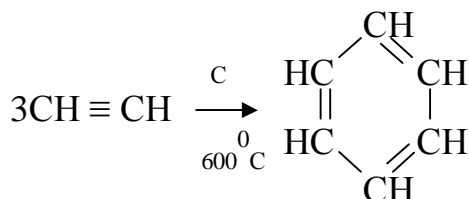
Большое техническое значение имеет *реакция димеризации* ацетилена, происходящая в присутствии NH_4Cl и Cu_2Cl_2 :



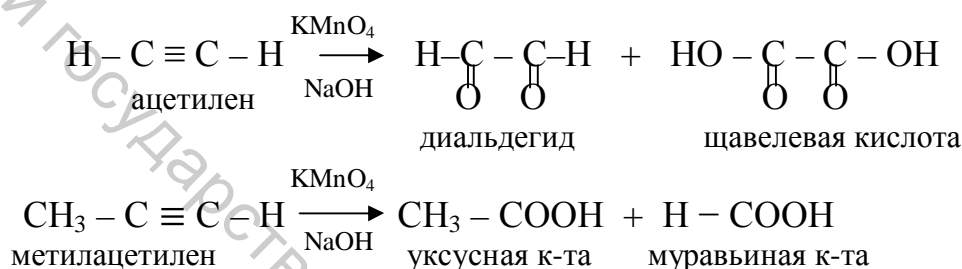
Большое количество винилацетилена расходуется для получения хлоропрена – важнейшего мономера для синтеза каучуков:



В зависимости от условий реакции алкины способны образовывать различные продукты олигомеризации. При пропускании ацетилена над активированным углем при 600⁰С образуется бензол (Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский) :

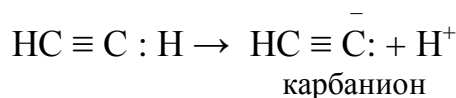


Реакции окисления. Алкины окисляются щелочным раствором KMnO_4 , но реакция идёт медленнее, чем у алкенов, и продуктами окисления являются только кислоты:

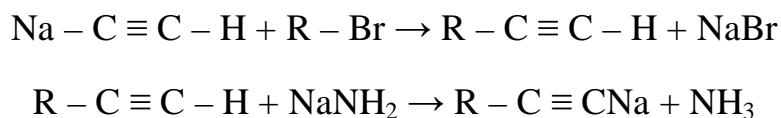


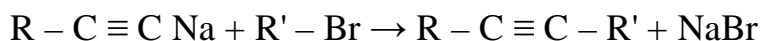
Реакция замещения (кислотные свойства алкинов).

Характерной особенностью свойств ацетилена и его гомологов с концевой тройной связью $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$ является способность атома водорода, находящегося у атома углерода с тройной связью, замещаться на металл. Причина этого в том, что σ -связь $\text{C} - \text{H}$ образована s -орбиталью атома H и sp -орбиталью атома C . В sp -орбитали доля s -компоненты (1/2) значительно выше по сравнению с орбиталями sp^2 (1/3) и sp^3 (1/4). Это обуславливает увеличение электроотрицательности атома углерода в состоянии sp -гибридизации, вызывает поляризацию σ -связи в сторону атома углерода ($\text{C} \leftarrow \text{H}$) и приводит к гетеролитическому разрыву связи с образованием протона, т. е. проявлению кислотных свойств:

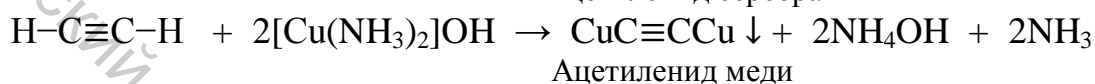
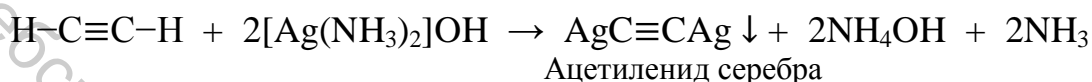


При действии натрия или амида натрия (NaNH_2) на ацетилен идёт замещение атома водорода на металл, и могут получиться две соли: $\text{HC} \equiv \text{CNa}$ и $\text{NaC} \equiv \text{CNa}$, а из пропина – лишь одна соль $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CNa}$. Металлические производные алкинов называют *ацетилинидами*. Действием алкилгалогенидов на ацетилиниды получают одно- и двузамещённые гомологи ацетилена:





Ацетилениды серебра $AgC \equiv CAg$ и одновалентной меди $CuC \equiv CCu$ легко образуются при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра или оксида меди (I). Ацетилениды серебра выпадают в виде осадка белого цвета, а ацетилениды меди (I) – красного цвета. Эта реакция является *качественной* и служит для открытия алкинов, имеющих атом водорода у тройной связи, и для выделения их в чистом виде из смесей.



Применение ацетилена и его гомологов в химической промышленности многообразно и основано на реакциях рассмотренных выше.

5.4. Алкадиены (диеновые углеводороды или диены)

Углеводороды, содержащие две двойные углерод-углеродные связи, называют *диеновыми*.

Диены с открытой цепью углеродных атомов называют *алкадиенами*.

Общая формула алкадиенов такая же, как и у алкинов C_nH_{2n-2} . Следовательно, алкадиены и алкины являются межклассовыми изомерами.

Классификация и номенклатура. В зависимости от расположения двойных связей алкадиены делятся на три группы.

1. *Диены с кумулированными двойными связями* содержат две двойные связи у одного атома углерода. Их называют ещё *алленовыми*, так как простейшим представителем этого класса является пропадиен или аллен: $H_2C=C=CH_2$. Центральный атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации и участвует в образовании сразу двух двойных связей. Двойные связи расположены в перпендикулярных плоскостях и не взаимодействуют друг с другом (рис.16):

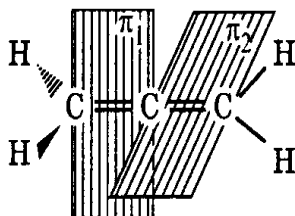
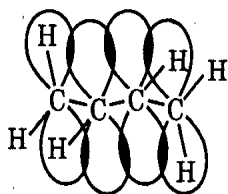


Рис. 16. Строение аллена

2. *Диены с сопряжёнными двойными связями* имеют две двойные связи, разделённые одной σ -связью. Простейшим представителем сопряжённых диенов является бут-1,3-диен (дивинил): $CH_2 = CH - CH = CH_2$. Особенностью строения этих соединений является возможность перекрывания орбиталей двух

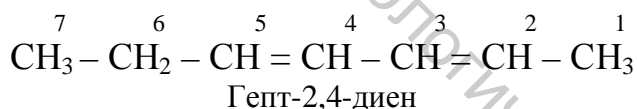
соседних π -связей с образованием общего электронного облака, охватывающего все четыре атома углерода. Это явление получило название *сопряжения*:



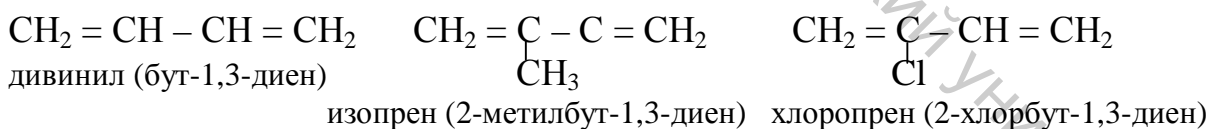
p -Электроны π -связей *делокализованы* т. е. распределены по всей сопряжённой системе, что приводит к выравниванию межъядерных расстояний. Длина связи между 2 и 3 атомами углерода 0,144 нм, она короче обычной σ -связи (0,154 нм), а кратные связи 1,2 и 3,4 – 0,136 нм, они несколько длиннее обычной двойной связи (0,134 нм). Таким образом, в молекуле бутадиена-1,3 нет простых и двойных связей. Сопряжение энергетически выгодно для состояния молекулы, внутренняя энергия уменьшается на 16,7 кДж/моль. Поэтому соединения с сопряжёнными двойными связями более устойчивые, чем другие диены.

3. Диены с изолированными двойными связями содержат двойные связи, разделённые двумя и более σ -связями, например, пентадиен-1,4 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

По правилам заместительной номенклатуры диены называют так же, как и алкены, заменяя окончание **-ен** на **-диен**. Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерацию цепи проводят так, чтобы положение двойных связей имели наименьший порядковый номер:

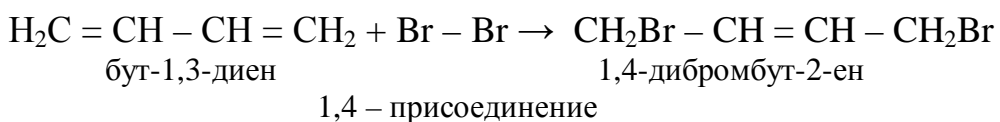


Многие диены имеют и тривиальные названия, например:

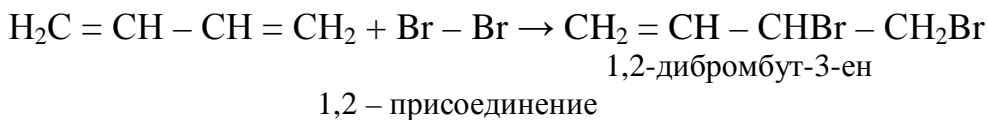


Химические свойства. Соединения, в молекулах которых двойные связи расположены в различных плоскостях или удалены друг от друга, по химическим свойствам не отличаются от алкенов. Реакции присоединения идут за счёт разрыва одной, а затем другой π -связи, в реакцию с диенами могут вступать одна или две молекулы реагента.

Особенностью химических свойств сопряжённых алкадиенов является то, что они способны вступать в реакцию присоединения таким образом, что присоединение идёт к первому и четвёртому атому углерода сопряжённой системы, а между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь:

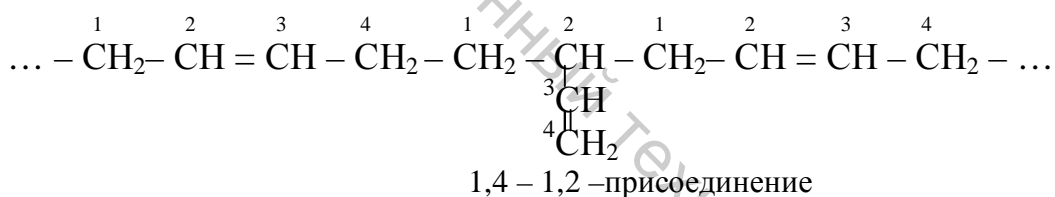
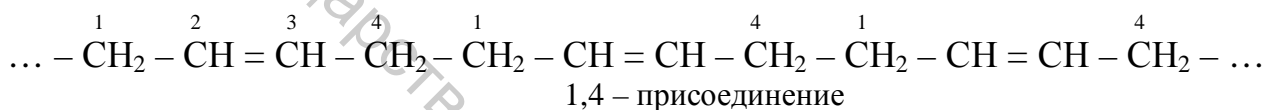


Однако, наряду с этим частично идёт присоединение и в положение 1,2:



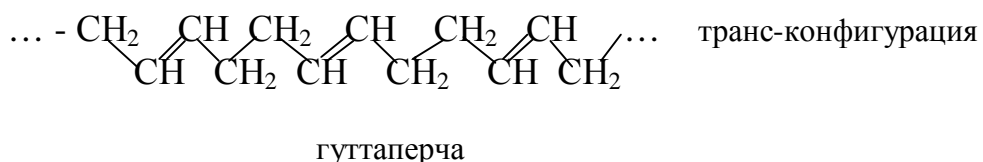
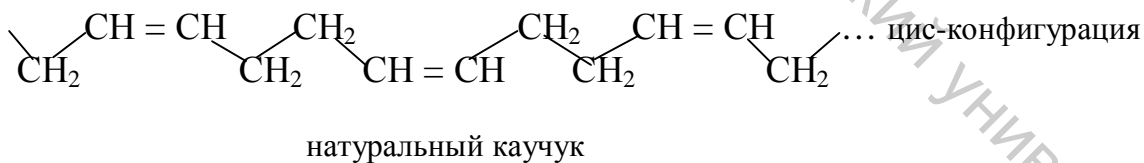
Выход продукта 1,4- или 1,2-присоединения определяется характером реагента и условиями проведения реакции.

Диены с сопряжёнными связями вступают в реакцию полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений, которые называют каучукоподобными или эластомерами. Реакции полимеризации могут протекать под действием катализаторов или инициаторов, и порядок присоединения звеньев может быть различным:



Полученный полимер является ненасыщенным, его макромолекула содержит двойные связи.

Звенья главной цепи полибутадиена могут иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию:



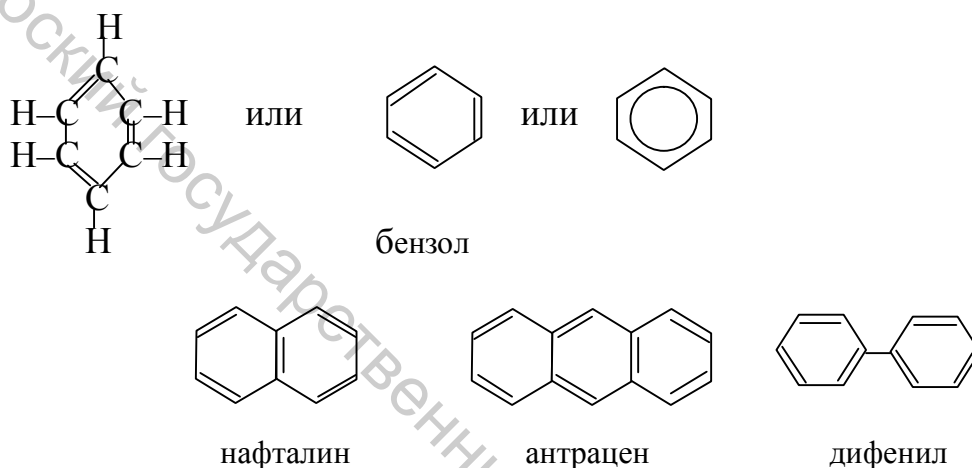
Для придания каучукам прочностных свойств, эластичности и термостойкости их подвергают вулканизации. Процесс превращения каучука в резину под действием серы или других соединений в присутствии наполнителя (сажа, мел) получил название вулканизации (см. с.233).

5.5. Арены (ароматические углеводороды)

Аренами или ароматическими УВ называют углеводороды, у которых структурной основой молекулы является бензольное ядро.

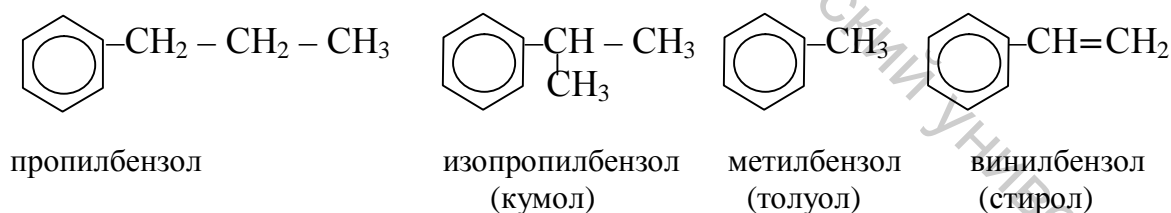
К аренам относятся бензол и его многочисленные гомологи, и их производные. Общая формула гомологов бензола C_nH_{2n-6} . Простейшим представителем является бензол, который имеет эмпирическую формулу C_6H_6 .

Классификация. По числу бензольных ядер арены подразделяются на одноядерные – это бензол и его гомологи, и многоядерные, содержащие два ядра и более:

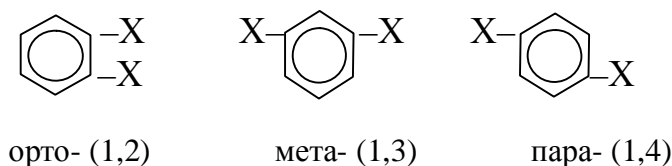


Многоядерные арены могут быть с конденсированными ядрами, когда ядра имеют общие углеродные атомы (нафталин, антрацен) и с неконденсированными ядрами (дифенил).

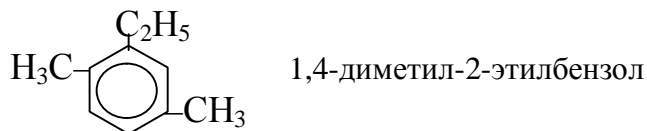
Изомерия одноядерных аренов. Одноядерные арены по числу атомов водорода замещённых на углеводородные радикалы могут быть одно-, двух-, трёх- и до шестизамещённых. Однозамещённые арены могут иметь изомеры, отличающиеся строением углеводородного радикала:



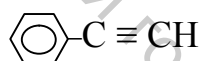
Двухзамещённые и трёхзамещённые изомеры аренов могут отличаться расположением заместителей в ядре. По положению заместителей в бензольном ядре различают орто- (о-), мета- (м-) и пара- (п-) изомеры или их расположение в ядре обозначают цифрами:



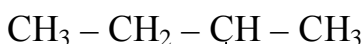
Номенклатура. Согласно заместительной номенклатуре за основу названия могут быть выбраны бензольное ядро либо длинная боковая цепь. Из возможных порядков нумерации атомов углерода бензольного ядра выбирают тот, при котором сумма цифр номеров заместителей будет наименьшей. Например, диметилэтилбензол строения:



следует назвать 1,4-диметил-2-этилбензол (сумма цифр равна 7), а не 1,4-диметил-5-этилбензол (сумма цифр равна 10).



фенилацетилен
(этинилбензол)

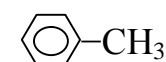


2-фенилбутан
(вторбутилбензол)



1,4-диметилбензол
(п-диметилбензол)

Многие арены имеют тривиальные названия: толуол (метилбензол), кумол (изопропилбензол), стирол (винилбензол), о-ксилол (1,2-диметилбензол).



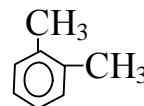
Толуол
(метилбензол)



стирол
(винилбензол)



Кумол
(изопропилбензол)



о-ксилол
(о-диметилбензол)

Ароматические радикалы имеют общее название арилы (Ar). Отдельные радикалы имеют названия: C_6H_5- *фенил*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ *бензил*, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ *фенилен* (о-, м-, п-), $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ *толил* (о-, м-, п-).

Строение бензола. На основании современных знаний об электронном строении атома углерода молекула бензола имеет строение правильного шестиугольника, образованного шестью атомами углерода, расположенных в одной плоскости и связанных друг с другом σ -связями одинаковой длины – 0,140 нм. Энергия связи углерод–углерод в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль. Каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (две С – С и одну С – Н). Валентные углы между σ -связями равны 120° . Негибридизованные р-электроны шести атомов углерода, находящиеся на р-орбиталях, оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, перекрываясь друг с другом образуют единое π -электронное облако, равномерно распределённое по кольцу (рис. 17), причём эти электроны не связаны с каким-либо одним атомом углерода и могут перемещаться по кольцу. Поэтому двойные связи в бензоле обычно изображают кружком в центре шестичленного цикла.

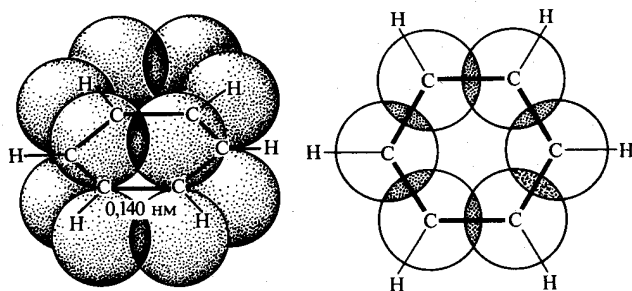
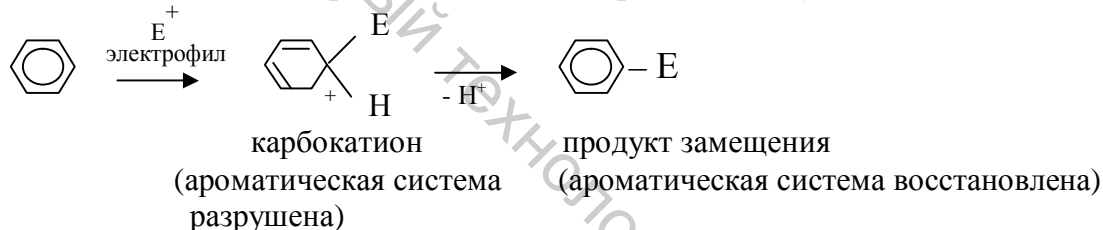


Рис. 17. Взаимное перекрывание 2p-орбиталей в молекуле бензола

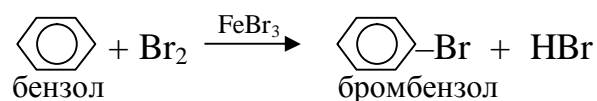
Замкнутая цепь сопряжения, образованная шестью π -электронами бензола, обладает особой устойчивостью и является основным признаком ароматичности, обуславливающей все важнейшие свойства ароматических соединений.

Химические свойства. Устойчивость системы двойных связей в бензоле приводит к тому, что реакции присоединения у аренов протекают в жёстких условиях и имеют меньшее значение. Их непредельный характер не подтверждается типичными реакциями. Бензол не обесцвечивает бромную воду, т. е. не присоединяет бром; устойчив к действию окислителей, не изменяет окраски KMnO_4 даже при нагревании. Для него наиболее характерны реакции **электрофильного замещения ($S_E \text{ Ar}$)** атома водорода. Механизм электрофильного замещения в аренах можно изобразить следующей схемой:



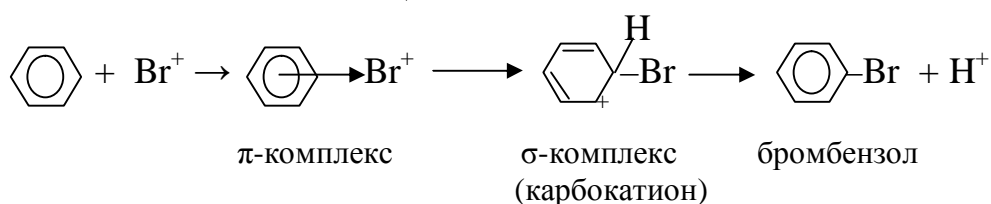
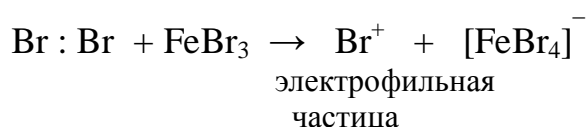
Важнейшими реакциями **электрофильного замещения** являются: галогенирование, нитрование, сульфирование и алкилирование.

Галогенирование (взаимодействие с галогенами) осуществляется в присутствии катализаторов FeCl_3 , AlCl_3 , FeBr_3 и др.:

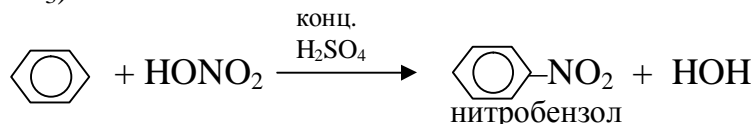


Механизм электрофильного замещения ($A_E \text{ Ar}$):

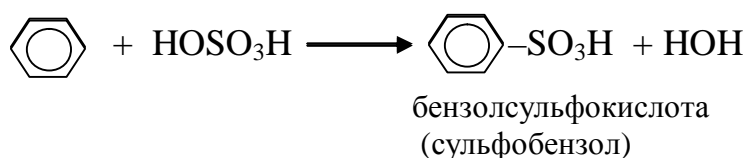
Образование электрофильной частицы:



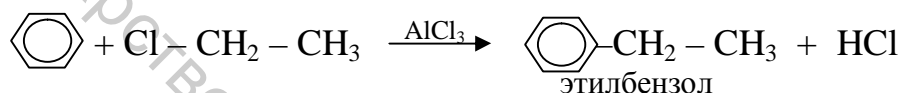
Нитрование аренов протекает под действием нитрующей смеси (конц. H_2SO_4 и конц. HNO_3):



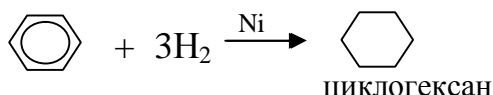
Сульфирование бензол концентрированной серной кислотой при нагревании, при этом атом водорода в бензольном ядре замещается на сульфогруппу:



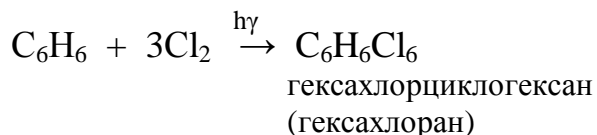
Алкилирование – введение в бензольное ядро алкильной группы. Алкилирование осуществляется алкилгалогенидами в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса (безводные соли AlCl_3 , FeCl_3 и др.), в результате образуются гомологи бензола:



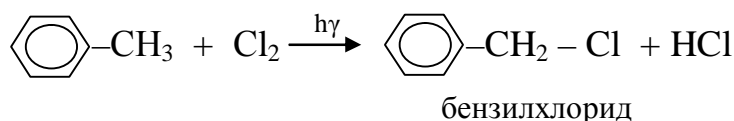
Реакции присоединения приводят к разрушению ароматической системы молекулы, поэтому они идут с большим трудом, при этом присоединяется сразу три молекулы реагента. Большое значение имеет реакция *гидрирование* (присоединение водорода), которая идёт в присутствии катализаторов Ni или Pt. Бензол при этом даёт циклогексан, который является хорошим растворителем и применяется для синтеза адипиновой кислоты и капролактама, а гомологи бензола дают гомологи циклогексана:



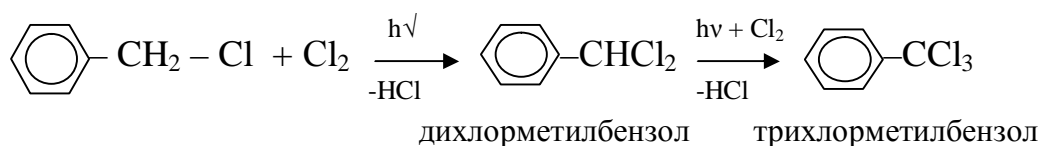
Присоединение хлора идёт на свету:



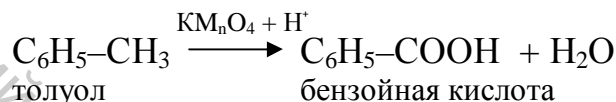
Свойства гомологов бензола. Гомологи бензола вступают во все реакции характерные для бензола и реакции с участием боковой цепи. Например, толуол с хлором на свету взаимодействует как алканы:



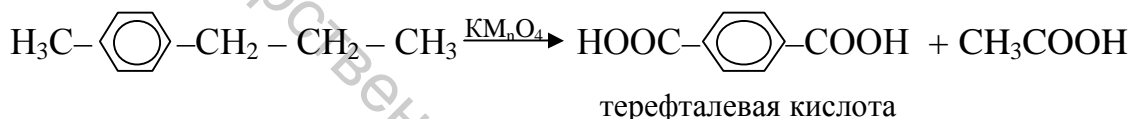
При дальнейшем хлорировании можно получить дихлорметилбензол и трихлорметилбензол:



При окислении гомологов бензола KMnO_4 в кислой среде окислению подвергается не ядро бензола, а боковая цепь с образованием бензойной кислоты:



При наличии в молекуле более длинной боковой цепи или нескольких боковых цепей, окисление происходит по α -углеродному атому с разрывом углеродной цепи и образованием моно- или многоосновных кислот:



Реакции замещения с участием бензольного ядра у гомологов бензола протекают легче, чем у бензола, и с большей скоростью.

Направляющее (ориентирующее) действие заместителей в бензольном ядре

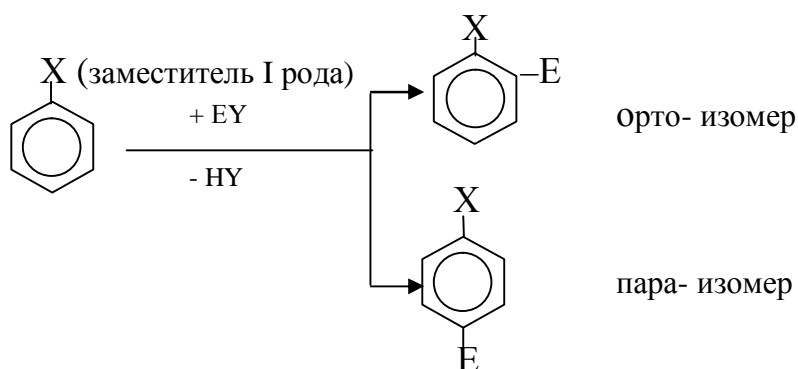
Электронная плотность в незамещённом бензольном ядре равномерно распределена между всеми атомами углерода, поэтому электрофильная частица может атаковать любой из атомов углерода. Наличие заместителя в бензольном ядре нарушает симметрию π -электронного облака, и электрофильная частица будет атаковать тот атом углерода, у которого будет наибольшая электронная плотность. Следовательно, положение в ядре, в которое вступает второй заместитель в реакциях электрофильного замещения, будет зависеть от электронного влияния первого заместителя.

Голландский химик Голлеман предложил все заместители по своему направляющему действию разделить на две группы.

Первая группа – **заместители I рода** (электронодонорные), они смещают электроны σ -связи на бензольное ядро и увеличивают электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях. Их иначе называют *орто*- и *пара*-ориентантами.

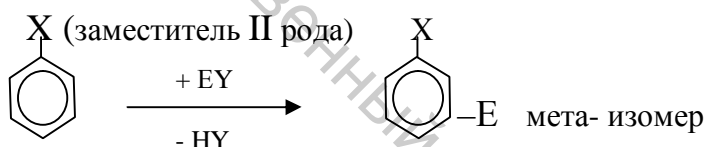
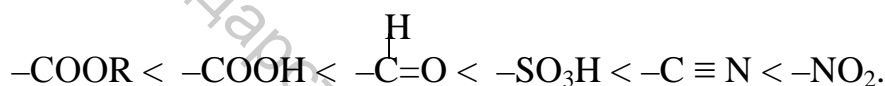
К *орто*- и *пара*-ориентантам относят заместители, которые по облегчающему эффекту замещения можно расположить в ряд:



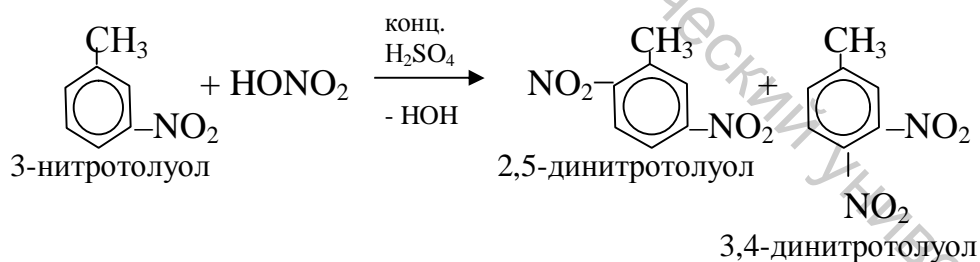


Вторая группа – заместители II рода (электроноакцепторные) они уменьшают электронную плотность в бензольном ядре и направляют второй заместитель в *мета*-положение. Иначе их называют *мета-ориентанты*. Мета-ориентанты затрудняют электрофильное замещение атомов водорода в бензольном кольце, так как понижают его электронную плотность.

К заместителям II рода (мета-ориентанты) относят следующие заместители:



Если в бензольном ядре находятся заместитель первого и второго рода, то наибольшее влияние оказывает заместитель первого рода, так как он повышает электронную плотность и облегчает электрофильное замещение в бензольном ядре, а заместители второго рода её понижают, поэтому электрофильная частица будет атаковать орто- и пара-положения. Например:



Получение и применение. Главными сырьевыми источниками ароматических соединений являются каменный уголь и нефть. Некоторые сорта нефти содержат значительные количества ароматических УВ откуда их извлекают при переработке нефти. Их так же получают при каталитическом и термическом крекинге нефти, даже не содержащей ароматических соединений. При сухой перегонке каменного угля при 1000 – 1200⁰С образуются кокс (основной продукт – 75% от массы угля), коксовый газ, каменноугольная смола (дёготь) и аммиачная вода. Каменноугольная смола образуется в незначительных количествах (до 3%). Из неё можно выделить около 120

различных соединений: бензол, толуол, ксилолы, стирол, этилбензол, фенол, нафталин, антрацен и многие др. Несмотря на малый выход смолы от массы угля, общее количество получаемой каменноугольной смолы велико, так как коксохимическому производству подвергаются сотни миллионов тонн угля. Однако вследствие быстрого роста химической промышленности коксохимия не может удовлетворить потребность в ароматических соединениях и для их получения используют синтетические методы (синтез из ацетилена, дегидрирование алканов и циклоалканов, из солей ароматических кислот и др.).

Ароматические УВ используются в качестве растворителей в органическом синтезе, являются исходным сырьём для получения разнообразных практически ценных веществ – лекарств, средств защиты растений, красителей, поверхностно-активных веществ, синтетических каучуков и синтетических материалов (пластмасс и волокон).

Глава 6

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

6.1. Спирты или алкоголи

Спиртами называются производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксигруппу – OH, называемую иначе гидроксильной группой или гидроксилем.

По числу гидроксигрупп, содержащихся в молекуле, спирты делятся на *одноатомные* (с одной гидроксигруппой) и *многоатомные*, содержащие две, три и более гидроксигрупп. Многоатомные спирты имеют общую формулу $R - (OH)_m$, при этом два или три гидроксила при одном атоме углерода находиться не могут, так как такие соединения не устойчивы. Многоатомные спирты могут быть *двухатомные* (гликоли), содержащие в молекуле две гидроксигруппы $C_nH_{2n}(OH)_2$, *трёхатомные* (триолы) – три гидроксигруппы $C_nH_{2n-1}(OH)_3$ и др.

Например: $CH_2 - CH_2$ этиленгликоль; $\begin{matrix} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{matrix}$ глицерин
(этандиол) (пропантриол)

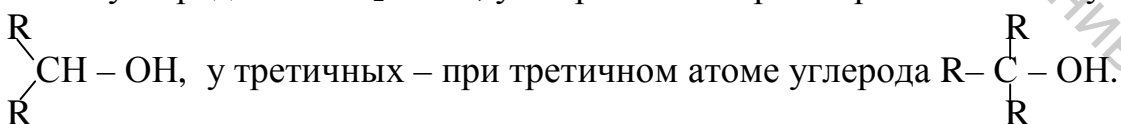
Одноатомные спирты имеют общую формулу $R-OH$ и по характеру алкильного радикала могут быть *насыщенными* и *ненасыщенными*.

Насыщенные одноатомные спирты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$. Например, CH_3-CH_2-OH этиловый и $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ пропиловый спирты. Ненасыщенные спирты в алкильном радикале имеют кратную связь. Например, $CH_2=CH-CH_2-OH$ аллиловый спирт, $CH\equiv C-CH_2-OH$ пропаргиловый спирт.

Производные ароматических УВ, у которых гидроксигруппа связана с атомом углерода боковой цепи, называются *жирно ароматическими спиртами*. Основным представителем таких спиртов является бензиловый спирт (фенилкарбинол) $C_6H_5 - CH_2 - OH$.

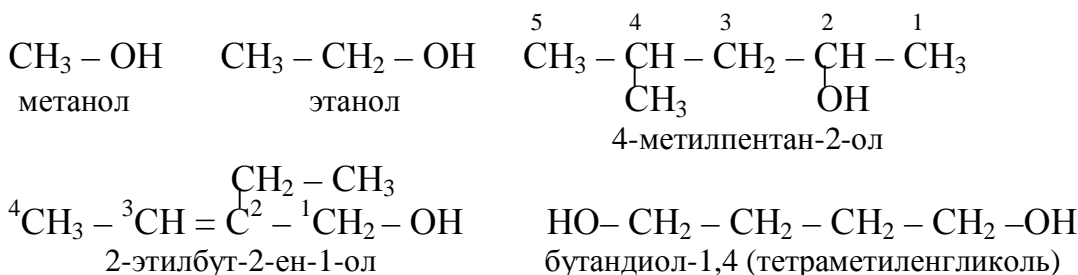
В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксигруппа, различают *первичные*, *вторичные* и *третичные спирты*.

В молекуле первичного спирта гидроксигруппа находится при первичном атоме углерода $R - CH_2 - OH$, у вторичных – при вторичном атоме углерода



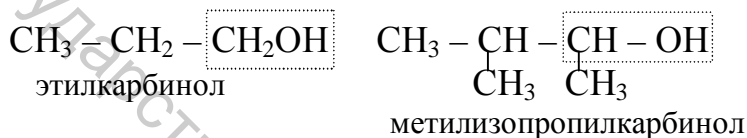
Номенклатура и изомерия спиртов. В соответствии с заместительной номенклатурой названия спиртов составляют из названия углеводорода основной цепи с добавлением окончания – **ол** для *одноатомных*, (**-диол** для *двухатомных*, **-триол** для *трёхатомных*) спиртов и цифры, указывающей номер углеродного атома, у которого стоит гидроксигруппа. В качестве основной цепи выбирается наиболее длинная неразветвлённая цепь углеродных атомов, в состав которой входит гидроксигруппа; если спирт является ненасыщенным, то в эту цепь включается также и кратная связь. Нумерацию

цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена гидроксигруппа. Например:

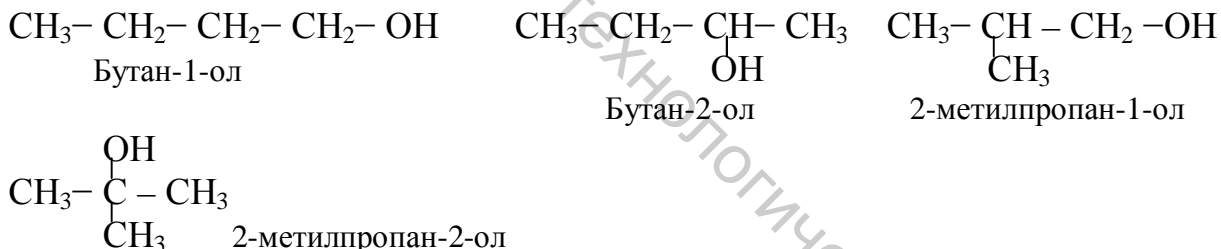


При наличии в соединении более старших функциональных групп гидроксильная группа обозначается приставкой *гидрокси-* (или *окси-*).

Употребляется также рациональная номенклатура спиртов. Одноатомные спирты по рациональной номенклатуре рассматриваются как производные метилового спирта CH_3OH , который называют *карбинол* (или метанол):

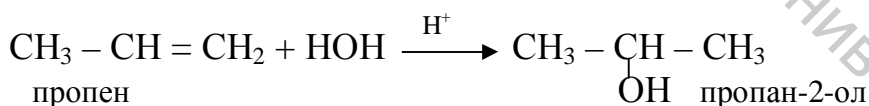


Для спиртов характерна *структурная изомерия*, которая зависит от строения основной углеводородной цепи и положения гидроксигрупп. Например, для спирта $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ возможны следующие изомеры:

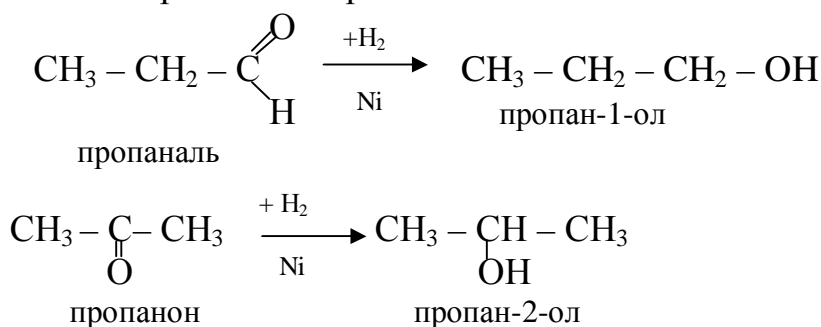


Получение спиртов. Важнейшими способами получения спиртов являются:

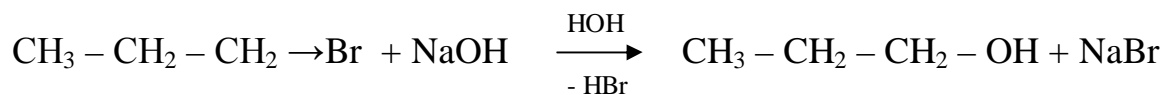
1) *гидратация алкенов* в кислой среде:



2) *восстановление карбонильных соединений*, альдегиды превращаются в первичные, а кетоны – во вторичные спирты:



3) гидролиз алкилгалогенидов водными растворами щелочей:



Щёлочи ускоряют реакцию и, нейтрализуя образующуюся кислоту, делают процесс гидролиза необратимым.

4) сбраживание растительного сырья, содержащего крахмал (картофель, хлебные злаки, рис, кукуруза и т.д.). Этот способ применяется в промышленности для получения пищевого этилового спирта.

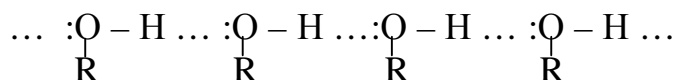


Этиловый спирт является важным техническим продуктом. Его используют как растворитель, для изготовления лаков и красок, как дезинфицирующее средство в медицине, для изготовления лекарств, в парфюмерной промышленности для изготовления духов и одеколona, в пищевой промышленности для алкогольных напитков, а также для синтеза многих органических соединений – диэтилового эфира, сложных эфиров карбоновых кислот, ацетальдегида, хлороформа и т.д. В настоящее время разработаны различные способы получения спирта из непищевого сырья. Например, этиловый спирт получают сбраживанием углеводов, образующихся при гидролизе целлюлозы, содержащейся в древесных опилках, щепе и др. отходах лесной промышленности:



Такой спирт называется гидролизным, он содержит до 0,5% метилового спирта, который токсичен. Большие количества гидролизного спирта идут на производство синтетического каучука.

Физические свойства. Насыщенные одноатомные спирты, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода – жидкости, высшие спирты от двенадцати и более атомов углерода – твёрдые вещества. Спирты менее летучи (имеют более высокие температуры кипения), имеют более высокие температуры плавления и лучше растворимы в воде, чем соответствующие им углеводороды. Различия в физических свойствах спиртов и углеводородов связаны с высокой полярностью гидроксигруппы, которая приводит к ассоциации молекул спирта за счёт образования водородной связи:



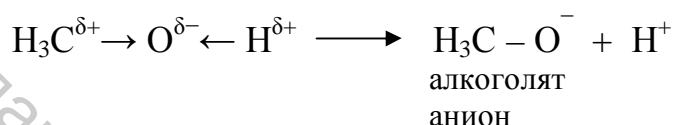
Водородная связь возникает между молекулами спирта вследствие полярности связи O←H и неподелённой пары электронов атома кислорода. Энергия водородной связи 25 – 35 кДж/моль.

При переходе молекул в газовую фазу, необходимо затратить дополнительную энергию, для разрыва водородных связей. Поэтому спирты имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие им УВ.

С увеличением углеводородного радикала в неполярной части молекулы спирта, уменьшается влияние гидроксигруппы, соответственно понижается растворимость спирта в воде, увеличивается растворимость в углеводородах.

Химические свойства. Спирты отличаются большой химической активностью, которая определяется наличием реакционноспособной функциональной группы – ОН и её влиянием на углеводородную основу молекулы.

Реакционная способность гидроксигруппы характеризуется, с одной стороны, полярностью связи $O \leftarrow H$, которая склонна к гетеролитическому разрыву с образованием алколят аниона и протона:



При этом гидроксигруппа проявляет слабо выраженные кислые свойства, более слабые, чем у воды. Это объясняется тем, что алкильный радикал является донором электронов и повышает электронную плотность на атоме кислорода, поэтому подвижность протона уменьшается (для метанола $pK_a \approx 14$, этанола $pK_a \approx 15$, а для воды $pK_a = 16$).

С другой стороны, на атоме кислорода есть неподелённая пара электронов, которая может присоединять протон от молекулы сильной кислоты с образованием оксониевого катиона. При этом гидроксигруппа проявляет свойства слабого основания:

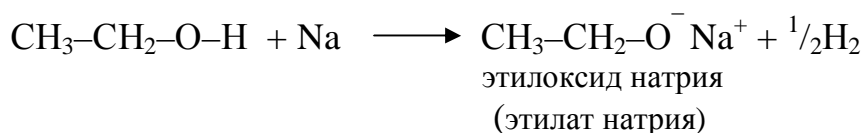


Алкилоксониевые катионы неустойчивы. Образующийся положительный заряд на атоме кислорода способствует гетеролитическому разрыву связи $C - O$ и облегчает нуклеофильное замещение группы – ОН, а также реакцию отщепления воды – дегидратацию.

Таким образом, реакции, в которые вступают спирты, можно разделить на следующие типы:

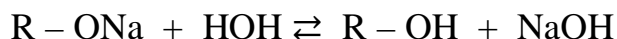
- а) реакции спиртов, как слабых кислот;
- б) реакции дегидратации;
- в) замещения гидроксигруппы;
- г) реакции окисления, в которых одновременно принимают участие группа -ОН и α - водородные атомы углерода.

Кислотные свойства спиртов. При взаимодействии спиртов с активными металлами (щелочными и щелочноземельными) атом водорода гидроксигруппы замещается на атом металла с образованием алколятов (или алкоксидов):



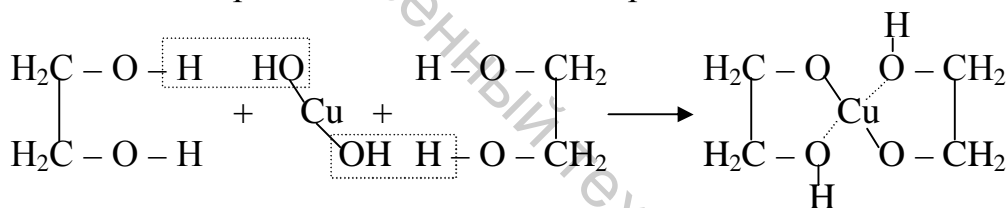
Алкоголяты щелочных металлов – твёрдые вещества с сильно полярной связью O–Me, диссоциирующие в растворе соответствующего спирта с образованием алкоголят аниона.

В присутствии воды алкоголяты гидролизуются, образуя спирт и гидроксид натрия.

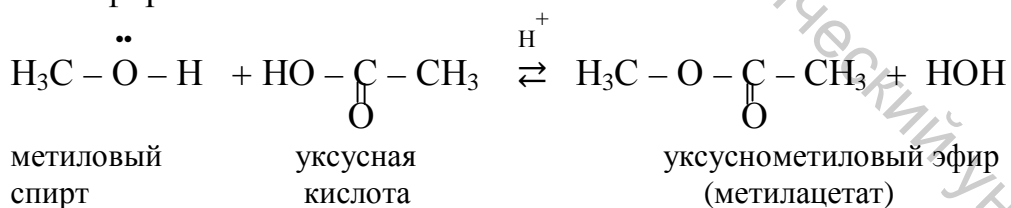


Кислотные свойства у одноатомных спиртов уменьшаются в ряду: метанол > первичный > вторичный > третичный спирт. Это объясняется дестабилизацией алкоголят аниона за счёт +I-эффекта алкильного радикала.

У двухатомных спиртов кислотные свойства выражены сильнее, и атом водорода в гидроксиде замещается легче, чем у одноатомных спиртов. Это объясняется взаимным электроноакцепторным влиянием двух гидроксильных групп. Особенно легко идёт реакция с Cu(OH)₂, при этом образуется хелатное соединение, окрашенное в синий цвет. Эта реакция даёт возможность отличить многоатомные спирты от одноатомных спиртов и является *качественной*.



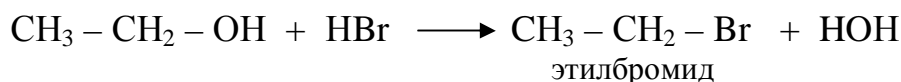
Атом водорода в гидроксиде может замещаться ацильной группой с образованием *сложных эфиров*. При взаимодействии спиртов с органическими кислотами в присутствии небольших количеств сильных кислот получают сложные эфиры:



Реакция образования сложных эфиров называется *реакцией этерификации*. Реакция этерификации обратима. Реакция сложного эфира с водой в присутствии кислот и щелочей называется *реакцией гидролиза*.

Реакции замещения гидроксигруппы.

При взаимодействии спиртов с галогеноводородами происходит замещение гидроксильной группы на галоген с образованием галогенопроизводных углеводов:

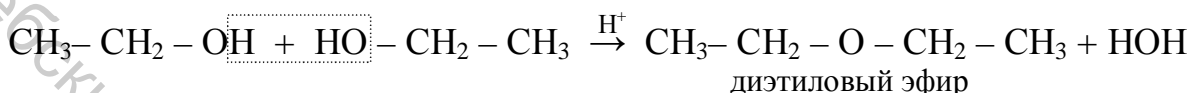


Гидроксигруппа замещается легко на галоген при взаимодействии спиртов с галогенидами фосфора:



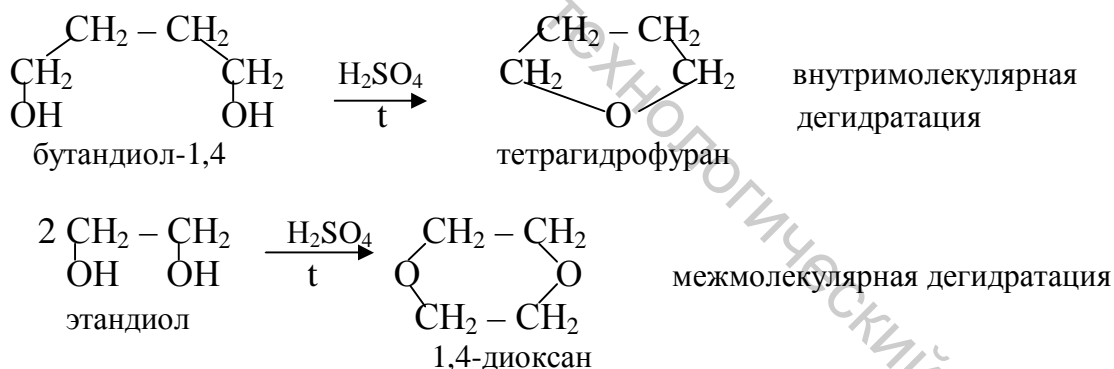
Реакции дегидратации.

При нагревании *избытка спирта* с небольшим количеством серной кислоты молекула воды отщепляется межмолекулярно с образованием простого эфира:



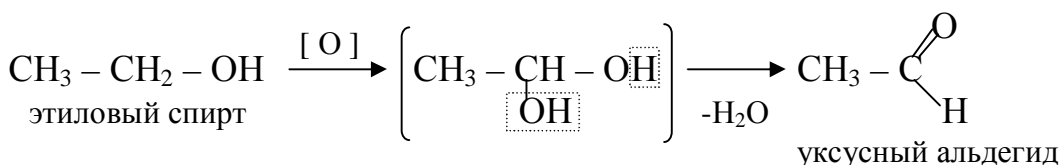
При высоких температурах 300 – 400⁰С и большом избытке концентрированной серной кислоты *отщепление воды происходит внутримолекулярно с образованием алкена*. Реакция дегидратации подчиняется правилу Зайцева, при этом легче дегидратируются третичные, затем вторичные и труднее первичные спирты (см.с.110).

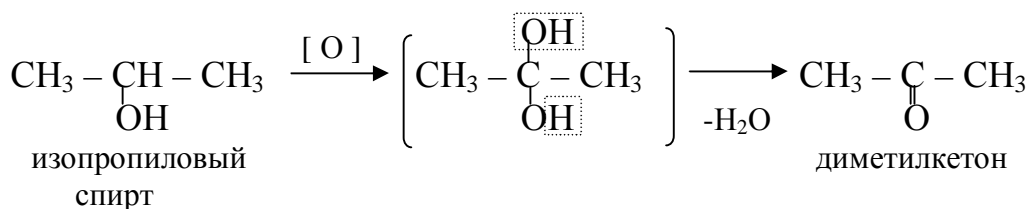
Особенностью гликолей является возможность как внутримолекулярной, так и межмолекулярной дегидратации с образованием циклических простых эфиров, содержащих атом кислорода в цикле. Такие соединения называют гетероциклическими.



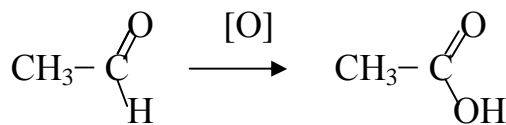
Окисление спиртов. Спирты окисляются легче, чем углеводороды, при этом окисляется атом углерода связанный с гидроксиллом.

В лабораторной практике для окисления используют хромовую смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Окисление первичных спиртов приводит к образованию альдегидов, а вторичных спиртов – к кетонам, третичные спирты в этих условиях устойчивы к окислению:

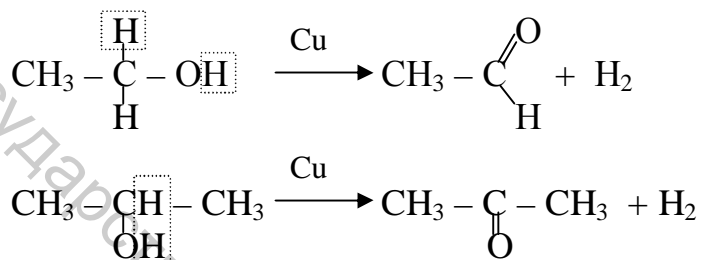




В лабораторных условиях реакция окисления альдегидов идёт, как правило, до образования карбоновых кислот:



В промышленности в присутствии мелко раздробленной меди спирты подвергаются дегидрированию:



Третичные спирты наиболее стойки к действию окислителей, так как при третичном атоме углерода, связанном с гидроксигруппой, нет атома водорода. При их окислении (под действием энергичных окислителей и высокой температуры) происходит разрушение молекулы с образованием смесей кислот.

Свойства *ароматических спиртов* очень похожи на свойства предельных одноатомных спиртов. Для них характерны реакции спиртового гидроксила, а также реакции ароматического ядра.

Применение спиртов. Из одноатомных спиртов наиболее широкое применение имеют *метанол* (метиловый спирт) и *этанол* (этиловый спирт). Их используют в качестве растворителей и как исходные вещества для синтеза органических веществ (альдегидов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот и т.д.). *Высшие жирные спирты* применяют в качестве поверхностно-активных веществ, большие количества их идут для получения синтетических моющих средств, которые полностью разрушаются при биохимической очистке сточных вод и поэтому не загрязняют водоёмы. Из многоатомных спиртов большое значение имеют *этиленгликоль* (этан-1,2-диол) и *глицерин* (пропан-1,2,3-триол). *Этиленгликоль* используется в производстве полиэфирных полимеров. Водный раствор этиленгликоля не замерзает при достаточно низких температурах и используется в качестве антифриза в системах охлаждения двигателей. Глицерин используется в косметической промышленности в качестве компонента кремов для смягчения кожи, в качестве увлажняющего средства при изготовлении фармацевтических препаратов, а также в кожевенной и текстильной промышленности и как исходное вещество в органическом синтезе. Эфир глицерина и азотной кислоты – *нитроглицерин*

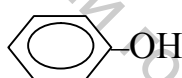
используется для получения взрывчатых веществ и в качестве лекарственного препарата.

6.2. Фенолы

Фенолами называют органические соединения, в молекуле которых гидроксигруппа связана с ароматическим ядром.

Общая формула фенолов $Ar-OH$, где Ar – ароматический радикал. Например, C_6H_5-OH – фенол. По числу гидроксигрупп в бензольном ядре различают одно-, двух-, трёх- и многоатомные фенолы. Изомерия фенолов обусловлена положением гидроксигрупп в бензольном ядре. Называют фенолы по заместительной номенклатуре и применяются тривиальные названия.

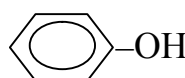
Одноатомные фенолы:



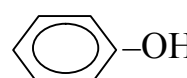
фенол



4-метилфенол
(пара-крезол)

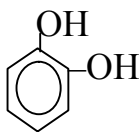


2-метилфенол
(орто-крезол)

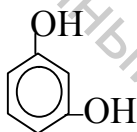


3-метилфенол
(мета-крезол)

Двухатомные фенолы (дигидроксибензолы):



пирокатехин
(о-дигидроксибензол)

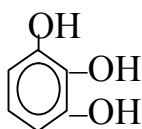


резорцин
(м-дигидроксибензол)

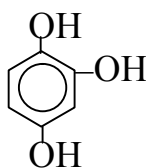


гидрохинон
(п-дигидроксибензол)

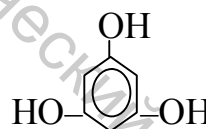
Трёхатомные фенолы (триоксибензолы):



пирогаллол
(1,2,3-тригидроксибензол)



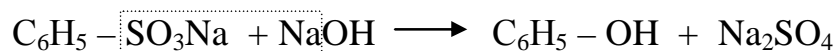
оксигидрохинон
(1,2,4-тригидроксибензол)



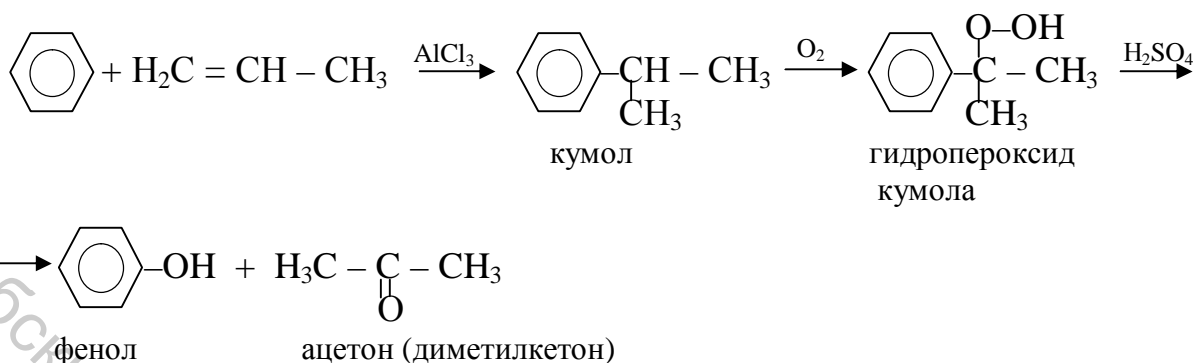
флороглюцин
(1,3,5-тригидроксибензол)

Получение фенолов. Фенол и его метильные гомологи (о-, м- и п-крезолы) содержатся в значительных количествах в каменноугольной смоле и добываются из неё. Наиболее важными синтетическими способами получения фенола являются:

сплавление натриевых солей бензолсульфокислоты с натрий гидроксидом:



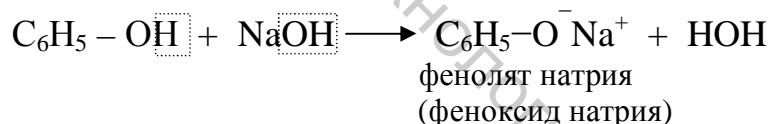
кумольный способ – получение фенола из изопропилбензола (кумола), который получают из бензола и пропилена:



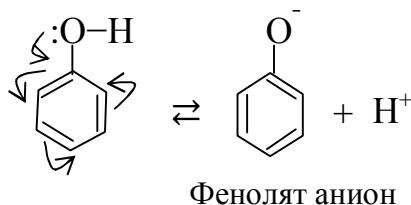
Физические свойства. Одноатомные фенолы – кристаллические вещества, труднорастворимые в воде, обладающие характерным запахом. Сам фенол – бесцветное легкоплавкое (+41⁰С) кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе, вследствие окисления. С увеличением числа гидроксигрупп растворимость некоторых фенолов увеличивается. Так двухатомные фенолы уже легко растворяются в воде. Фенолы – ядовитые вещества. Хорошо очищаются перегонкой с водяным паром.

Химические свойства. Химические свойства фенолов определяются гидроксигруппой и связанным с ней бензольным ядром.

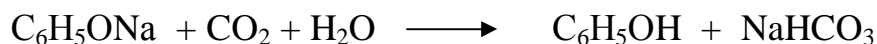
Кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов (у фенола $\text{pK}_a=9,7$). В отличие от спиртов фенолы реагируют с водными растворами щелочей с образованием фенолятов щелочных металлов:



Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода смещается к бензольному ядру и участвует в сопряжении с электронами бензольного ядра (+М-эффект). Делокализация электронов приводит к более сильной протонизации гидроксила и образованию более устойчивого фенолят аниона:

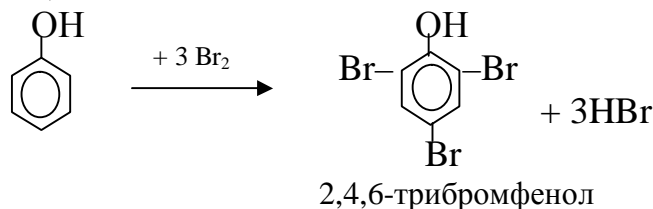


По сравнению с кислотами у фенолов кислотные свойства выражены слабее. Фенол слабее угольной кислоты, поэтому феноляты разлагаются угольной кислотой с образованием свободного фенола.

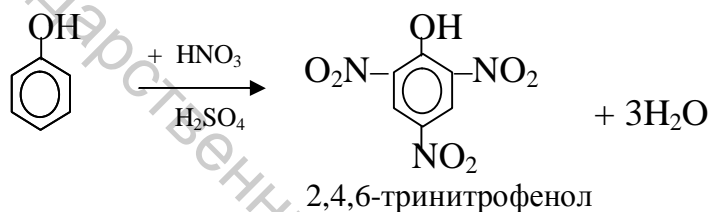


С другой стороны, за счёт +М-эффекта гидроксигруппы значительно повышается электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях, что облегчает

реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. У фенола реакции замещения атома водорода в бензольном ядре протекают значительно легче, чем у бензола и в более мягких условиях. Так, при бромировании фенола бромной водой происходит замещение на бром сразу трёх атомов водорода, образующийся трибромфенол выпадает в виде белого осадка (качественная реакция на фенолы):

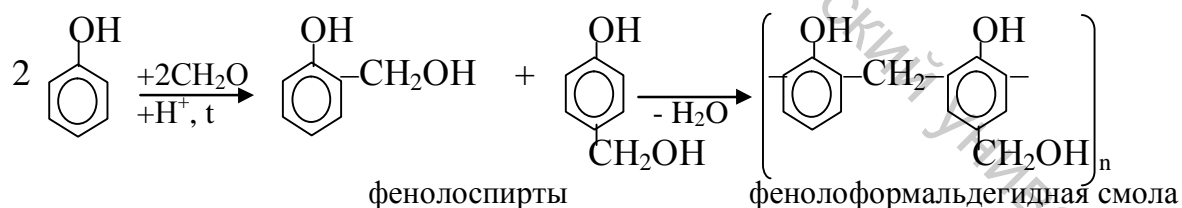


Нитрование фенола также идёт в более мягких условиях. При комнатной температуре он взаимодействует с разбавленной азотной кислотой с образованием конечного продукта 2,4,6-тринитрофенола (*пикриновая кислота*).

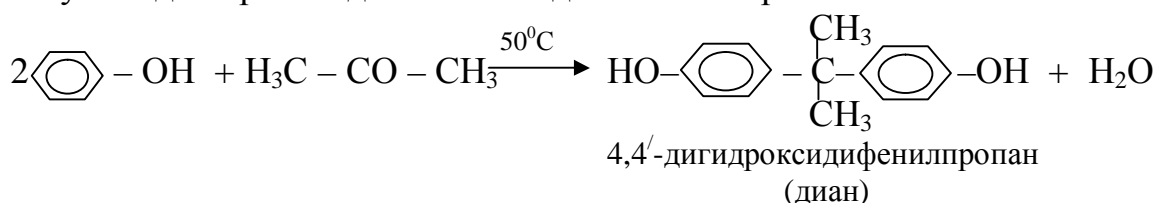


Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила, поэтому пикриновая кислота по силе приближается к соляной кислоте. Она даёт с большинством органических оснований хорошо кристаллизующиеся соли (пикраты) и применяется для их идентификации.

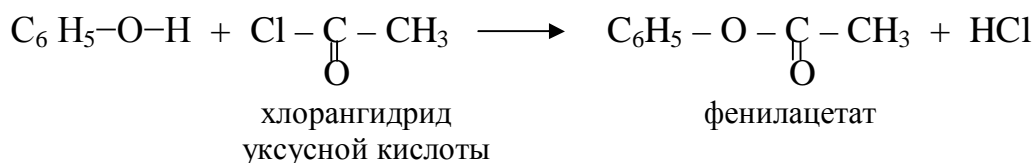
Активность фенола в реакциях электрофильного замещения настолько велика, что в кислых растворах он реагирует с формальдегидом с образованием высокомолекулярных соединений:



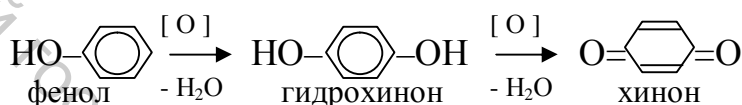
Фенолоформальдегидная смола применяется для получения прочного, химически устойчивого материала, который идёт на изготовление изделий электротехнической промышленности: переключателей, вилок, розеток и т.д. Фенол взаимодействует с ацетоном с образованием продукта, который используется для производства эпоксидных полимеров:



Гидроксигруппа фенолов менее подвижна, чем гидроксил спиртов. В отличие от спиртов фенолы не образуют сложных эфиров при непосредственном действии кислот. Обычно их получают при действии на фенолы хлорангидридами или ангидридами карбоновых кислот:



Фенолы легко окисляются с образованием смеси различных продуктов окисления, например:



Большинство фенолов с раствором соли FeCl_3 дают синюю или фиолетовую окраску. Эту реакцию используют для обнаружения фенолов. Так, фенол с хлоридом железа (III) даёт комплексную соль, окрашенную в фиолетовый цвет, крезолы – синее окрашивание, а многоатомные фенолы – зелёную или красную окраску.

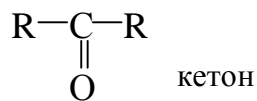
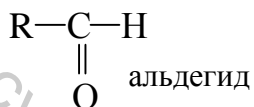
Применение. Фенол является ценным продуктом органического синтеза. Его используют в производстве пластических масс, красителей, лекарственных препаратов (аспирина), фотореактивов (гидрохинона), пикриновой кислоты, взрывчатых веществ. Все фенолы обладают сильным бактерицидным действием даже в очень слабых растворах. Поэтому фенол и крезолы применяются в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующих средств. Хорошими консервантами являются эфиры п-гидроксibenзойной кислоты. Многие алкилфенолы применяются в качестве антиоксидантов или ингибиторов окисления (например, 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол).

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

7.1 Альдегиды и кетоны

Органические соединения, у которых два атома водорода при одном атоме углерода замещены атомом кислорода, называют оксосоединениями. Функциональной группой таких соединений является карбонильная группа $>C=O$, поэтому эти соединения называют карбонильными.

Карбонильные соединения разделяют на два типа: альдегиды, у которых карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода, и кетоны, у которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами:

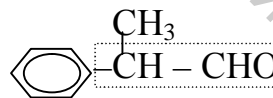
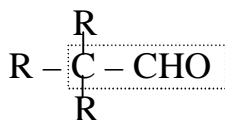


В зависимости от характера радикалов альдегиды и кетоны могут быть алифатическими (насыщенными и ненасыщенными) и ароматическими.

Общая формула гомологического ряда предельных алифатических альдегидов и кетонов одинакова $C_nH_{2n}O$. У муравьиного альдегида (формальдегид) нет углеводородного радикала $H-C-H$.

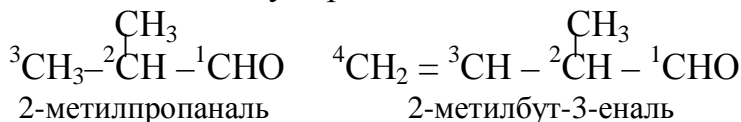
Изомерия и номенклатура. Структурная изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала, а кетонов – строением радикалов и положением карбонильной группы в углеводородной цепи.

Наиболее распространены у альдегидов с неразветвлённой цепью тривиальные названия, которые произошли от тривиальных названий кислот с тем же числом атомов углерода, в которые они переходят при окислении: H_2CO – муравьиный альдегид (формальдегид), CH_3CHO – уксусный альдегид (ацетальдегид), CH_3-CH_2-CHO – пропионовый, $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$ – масляный, $CH_3-(CH_2)_3-CHO$ – валериановый, $CH_3-(CH_2)_4-CHO$ – капроновый и т.д. По рациональной номенклатуре альдегиды рассматривают как производные уксусного альдегида, у которого атомы водорода замещаются на углеводородные радикалы:

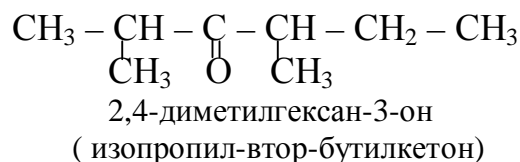


метилфенилуксусный альдегид

По правилам заместительной номенклатуры название альдегидов производят от соответствующего углеводорода, наличие альдегидной группы обозначается суффиксом – *аль* (*ал*). Атом углерода альдегидной группы определяет начало нумерации цепи:

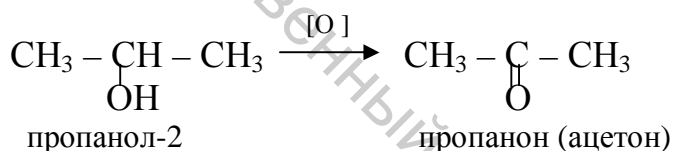
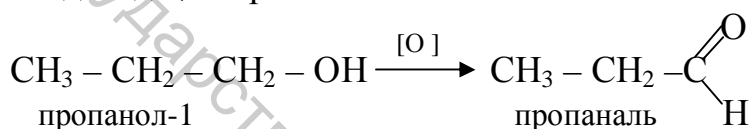


При названии кетонов используют рациональную (радикально-функциональную) и заместительную номенклатуру. По рациональной номенклатуре называют радикалы, связанные с карбонильной группой, а затем слово *кетон*. По правилам заместительной номенклатуры к названию углеводорода добавляют окончание **-он** с указанием положения карбонильной группы в углеводородной цепи. При этом нумерацию цепи начинают от того конца, к которому ближе расположена карбонильная или кетогруппа:

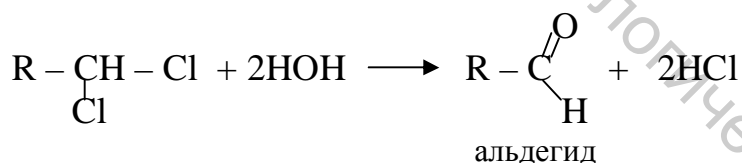


Способы получения.

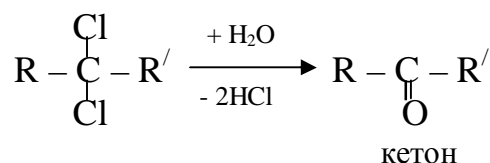
Дегидрирование и окисление спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных – кетоны:



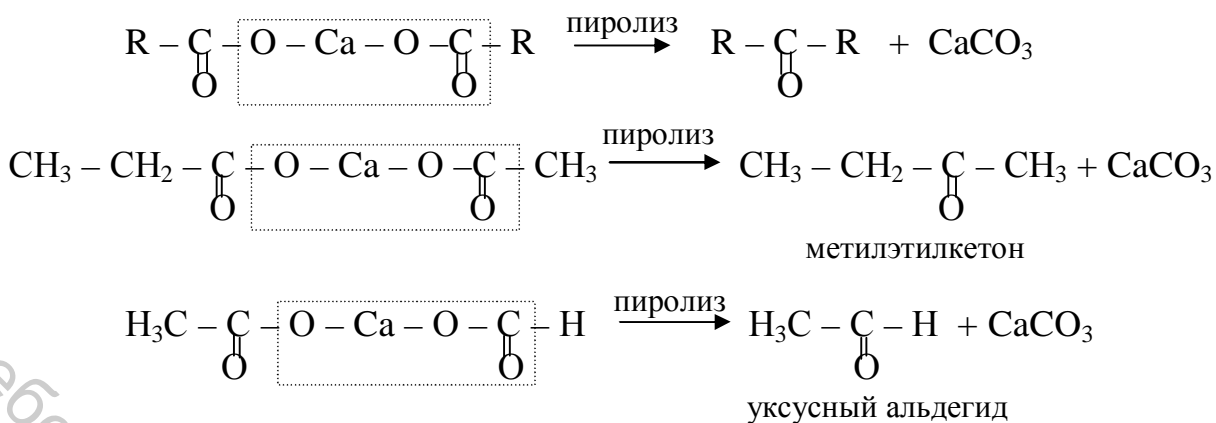
Гидролиз дигалогенпроизводных УВ. При гидролизе геминальных дигалогенпроизводных с галогенами у последнего атома углерода получают альдегиды:



При гидролизе геминальных дигалогенпроизводных с двумя атомами галогена у одного из других атомов углерода получают кетоны:

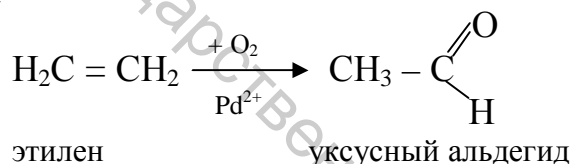


Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот. При пропускании смеси карбоновых кислот над катализатором (MnO_2 или ThO) при высокой температуре образуются их соли, которые затем подвергаются пиролизу. В зависимости от характера радикала кислоты могут получиться симметричные кетоны (если $\text{R} = \text{R}'$) или несимметричные ($\text{R} \neq \text{R}'$). Если одна из кислот будет муравьиная кислота ($\text{R}' = \text{H}$), то образуется альдегид.



Гидратация ацетиленовых углеводородов в присутствии ртутных катализаторов (реакция Кучерова) (см. гл. 5.3. с.114).

В последнее время широкое применение находят способы получения карбонильных соединений, основанные на окислении алкенов в присутствии катализаторов:



Для синтеза ароматических альдегидов и кетонов используют те же способы.

Физические свойства. Муравьиный альдегид – газ, следующие гомологи альдегидов – жидкости, а высшие альдегиды – твёрдые вещества. Ацетон и его гомологи – жидкости, высшие кетоны – твёрдые вещества. Температура кипения альдегидов и кетонов значительно ниже температуры кипения соответствующих спиртов. Их молекулы не ассоциированы, так как нет подвижного атома водорода и они не образуют межмолекулярные водородные связи. Низшие члены гомологического ряда – ацетон, формальдегид, ацетальдегид – растворимы в воде, с увеличением молекулярной массы их растворимость уменьшается. Все альдегиды и кетоны хорошо растворимы в органических растворителях (спирте, эфире и др.). Низшие альдегиды имеют резкий запах, у альдегидов с $\text{C}_3 - \text{C}_6$ – неприятный запах, высшие альдегиды обладают цветочными запахами и даже применяются в парфюмерии.

Химические свойства. Химические свойства альдегидов и кетонов определяются карбонильной группой. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому заместители при карбонильной группе находятся в той же плоскости и образуют между собой угол 120° . Двойная связь карбонильной группы, как и в этиленовых углеводородах, состоит из одной σ - и одной π - связи (рис.18). Однако в отличие от обычной двойной связи $\text{C} = \text{C}$ двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована. Атом кислорода более электроотрицательный, чем атом углерода, поэтому электроны π - связи смещены в сторону атома кислорода.

В результате такой поляризации атом кислорода имеет частичный отрицательный заряд δ^- , а атом углерода – частичный положительный заряд δ^+ :

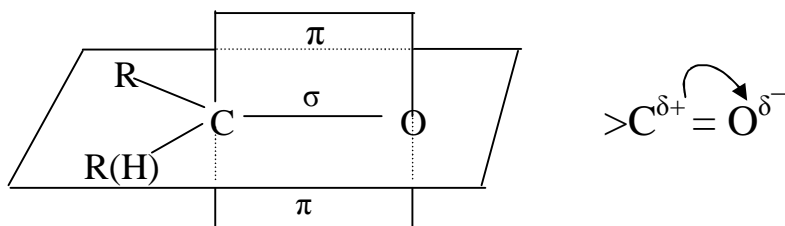
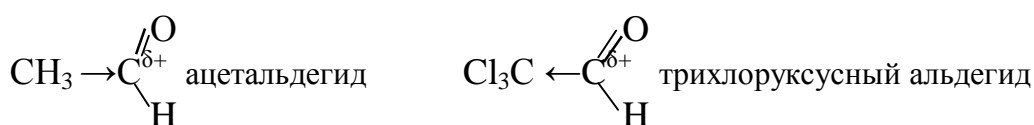


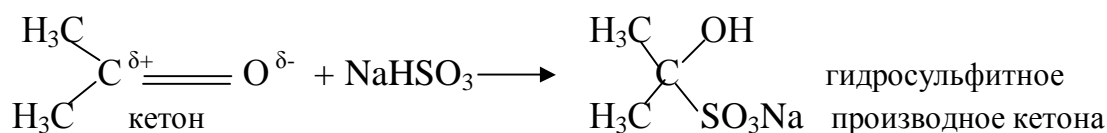
Рис. 18. Схематическое изображение строения карбонильной группы

Такие особенности строения карбонильной группы являются причиной высокой реакционной способности альдегидов и кетонов, которая проявляется в реакциях нуклеофильного присоединения. Нуклеофил всегда атакует атом углерода, а электрофил – атом кислорода карбонильной группы. Двойная связь $C=O$ является и более прочной, чем связь $C=C$. Так, энергия связи $C=O$ равна 750 кДж/моль, а энергия связи $C=C$ – 620 кДж/моль. Прочность двойной связи карбонильной группы является причиной обратимости многих реакций присоединения у альдегидов и кетонов.

Вместе с тем альдегиды и кетоны отличаются по своей реакционной способности. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот вследствие высокой реакционной способности связи $C-H$ альдегидной группы. В реакциях общих для альдегидов и кетонов, альдегиды более реакционноспособные, так как у кетонов с карбонильной группой связаны два алкильных радикала и избыточный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы будет меньше чем у альдегидов.

Скорость реакций нуклеофильного присоединения у альдегидов и кетонов зависит от природы фрагмента у карбонильной группы. Электроноакцепторные заместители увеличивают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, вследствие чего реакция присоединения нуклеофильных реагентов облегчается, и скорость реакции увеличивается. Электронодонорные заместители, наоборот, замедляют реакцию присоединения, так как уменьшают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Например, уксусный альдегид менее реакционноспособный, чем трихлоруксусный альдегид, так как в трихлоруксусном альдегиде (хлорале) положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы больше, чем в ацетальдегиде.





В результате реакций образуются гидросульфитные (бисульфитные) производные, которые легко разлагаются при нагревании с разбавленными кислотами с выделением в чистом виде альдегидов и кетонов. Эта реакция служит для выделения этих веществ из смесей и получения их в чистом виде.

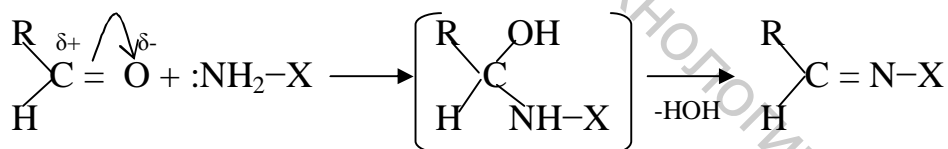
Присоединение водорода (гидрирование). Альдегиды и кетоны способны присоединять водород по карбонильной группе, при этом альдегиды дают первичные спирты, а кетоны – вторичные (см.гл.6.1. с.127).

Присоединение спиртов. В присутствии катализатора (безводных сильных кислот) альдегиды присоединяют спирты с образованием полуацеталей и ацеталей:

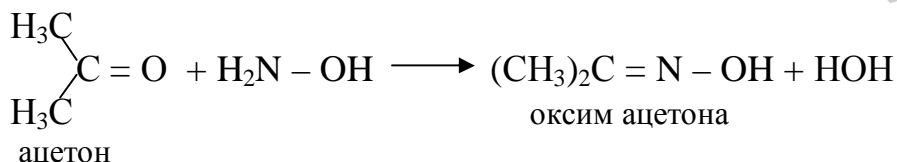
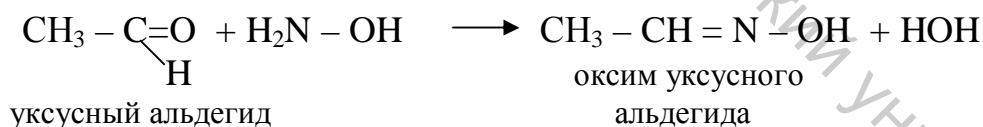


Кетоны в этих условиях ацеталей не образуют.

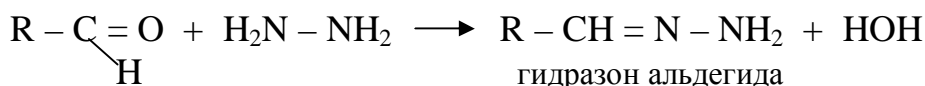
Большое практическое значение имеют реакции альдегидов и кетонов с N-нуклеофилами (NH_2X), приводящие к образованию оксимов, гидразонов и фенилгидразонов. Первой стадией этих процессов является нуклеофильное присоединение по двойной связи. Образующийся нестойкий продукт присоединения затем стабилизируется за счёт отщепления воды:



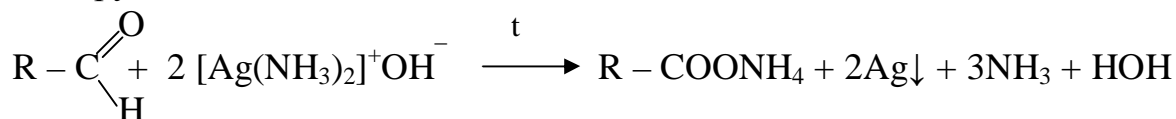
С гидроксиламином ($\text{NH}_2 - \text{OH}$) альдегиды и кетоны дают *оксимы*:



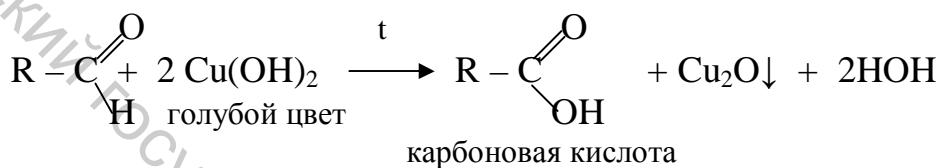
При действии на альдегиды и кетоны гидразина ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) получаются *гидразоны*, а с фенилгидразином ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$) и его производными образуются *фенилгидразоны*:



поэтому эту реакцию называют «реакцией серебряного зеркала» и используют для обнаружения альдегидов:



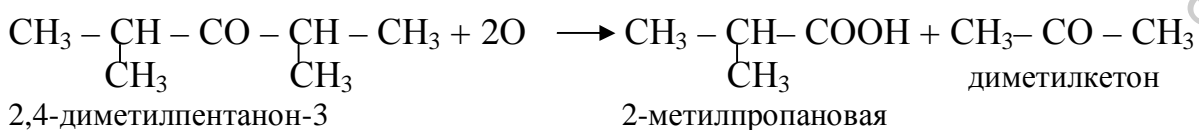
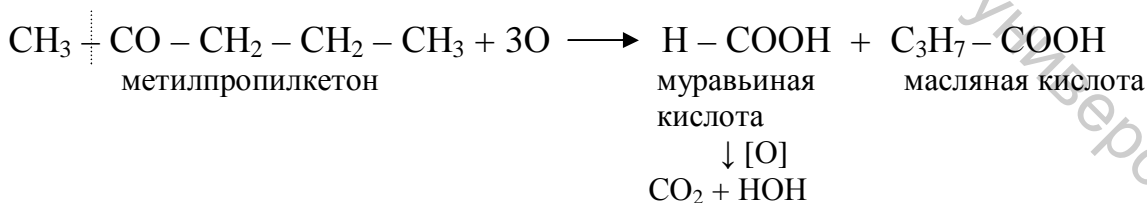
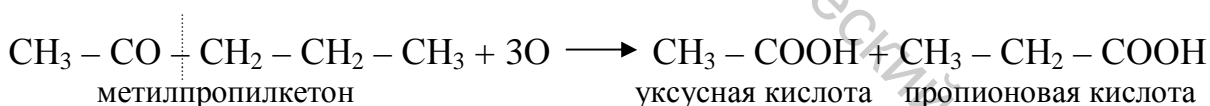
Альдегиды окисляются также фелинговой жидкостью или свежесождённым гидроксидом меди, при этом происходит его восстановление до оксида меди (I) оранжевого цвета. Эту реакцию используют для обнаружения альдегидов.



Кетоны этих реакций не дают. Они окисляются значительно труднее, более устойчивы к действию кислорода воздуха и слабых окислителей. При действии на кетоны сильных окислителей (KMnO_4) в жёстких условиях происходит разрыв углеродной цепи рядом с углеродным атомом карбонильной группы с образованием смеси различных кислот или кислоты и кетона. При окислении симметричных кетонов образуется не более двух кислот:

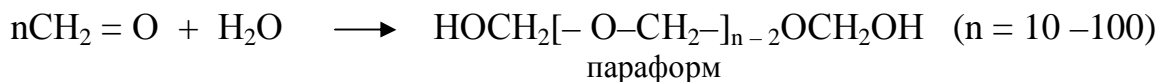


Если в молекуле кетона содержатся различные радикалы, то распад молекулы при окислении может идти по двум направлениям и образуются смеси кислот:



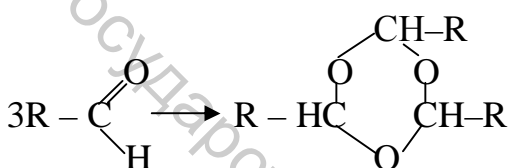
По продуктам, полученным в процессе окисления, можно судить о строении кетонов.

Реакции полимеризации. Эти реакции характерны только для альдегидов. При длительном стоянии или выпаривании водных растворов формальдегида образуется линейный полимер – *параформ*:



Полимеризацией абсолютно сухого формальдегида в безводной среде в присутствии катализатора получают полимер с $n = 1000$ – *полиформальдегид* (*полиметиленоксид*). Полиформальдегид используется для производства синтетического волокна и разнообразных изделий.

Под влиянием минеральных кислот альдегиды способны полимеризоваться с образованием циклических продуктов:



Применение. *Формальдегид* (метаналь) – бесцветный газ с резким удушливым запахом; легко растворим в воде. Водный 40% - ный раствор формальдегида называется *формалином*, он ядовит и является сильным дезинфицирующим средством. Формальдегид применяется для получения синтетических материалов (аминопластов и фенопластов); различных клеящих материалов и лаков; органических красителей и дубильных веществ, используемых в кожевенной промышленности; как дезинфицирующее средство его применяют в медицине.

Ацетальдегид (этаналь) – бесцветная легкоподвижная жидкость, с резким характерным запахом; легко растворим в воде. Ацетальдегид имеет большое промышленное значение. Из него получают уксусную кислоту, этиловый спирт, этилацетат (растворитель), лекарства, красители и многие другие вещества.

Бензальдегид – бесцветная маслянистая жидкость с запахом горького миндаля; слабо растворим в воде. Применяется в производстве красителей, душистых и многих других органических веществ.

Ацетон (диметилкетон, или пропанон) – бесцветная жидкость; легколетучий; температура кипения 56°C ; огнеопасен; смешивается с водой, этанолом и другими органическими растворителями в любой пропорции. Применяют как растворитель лаков и красок, в производстве киноплёнки, ацетатного шёлка и для синтеза других органических веществ.

7.2. Карбоновые кислоты

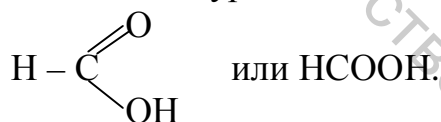
Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп – COOH.

Общая формула карбоновых кислот $R - \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{O}$ или $R - \text{COOH}$.

В зависимости от характера радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты могут быть предельными (насыщенными), непредельными (ненасыщенными) и ароматическими. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислот: кислоты, содержащие одну карбоксильную группу, называются *одноосновными* (монокарбоновыми), две – *двухосновными* (дикарбоновыми) и т. д.

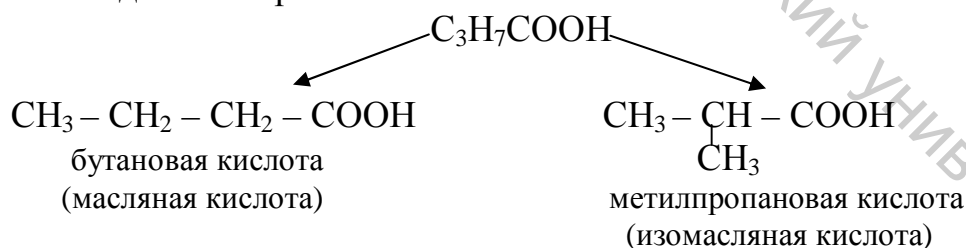
Одноосновные насыщенные карбоновые кислоты

Гомологический ряд одноосновных насыщенных карбоновых кислот начинается с муравьиной кислоты, которая не имеет углеводородного радикала:

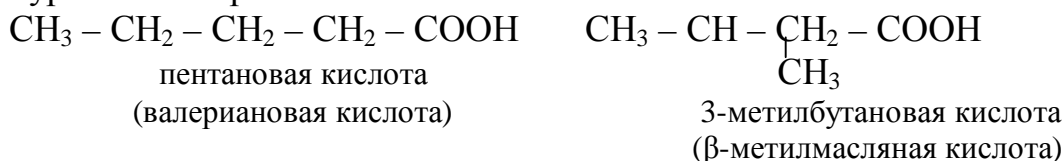


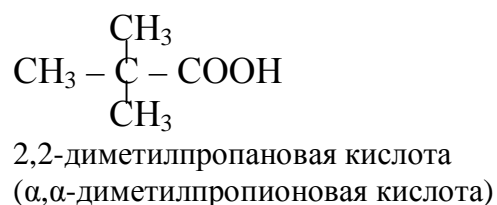
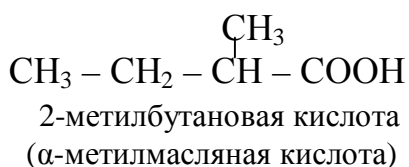
Общая формула гомологического ряда одноосновных насыщенных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Высшие гомологи этого ряда с числом атомов углерода выше десяти были впервые выделены из природных жиров, поэтому их называют *жирными кислотами*.

Изомерия и номенклатура. Структурная изомерия одноосновных насыщенных карбоновых кислот обусловлена строением углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой. Первые три представителя гомологического ряда (муравьиная HCOOH, уксусная CH₃COOH и пропионовая C₂H₅COOH) изомеров кислот не имеют. Четвёртый представитель этого ряда имеет два изомера кислот:



Следующая кислота C₄H₉COOH – валериановая, имеет уже четыре структурные изомера:

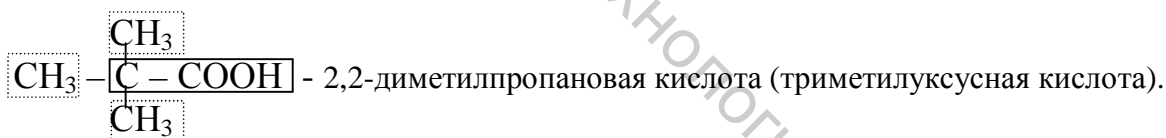




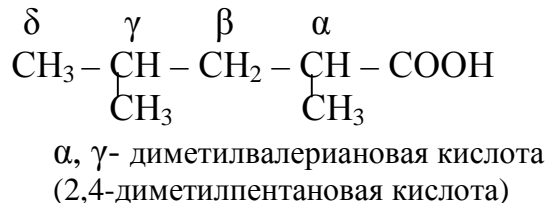
Для низших карбоновых кислот часто используют *тривиальные названия*, которые произошли от названий природных источников, из которых они были выделены впервые: например, муравьиная кислота – из муравьёв, уксусная кислота – из уксуса, масляная кислота – из коровьего масла, валериановая – из корня валерианы и т.д.

По правилам *заместительной номенклатуры* название кислоты производят от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кислоты, с добавлением окончания **-овая** и слова **кислота**. Нумерация главной цепи начинается с атома углерода, входящего в состав карбоксильной группы. Например, муравьиная кислота HCOOH (метановая), уксусная кислота CH_3COOH (этановая), $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ пропановая кислота (пропионовая), $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ бутановая кислота (масляная), $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ пентановая кислота (валериановая), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ – гексановая кислота (капроновая), $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ гептановая кислота (энантовая) и т.д.

По *рациональной номенклатуре* карбоновые кислоты с разветвлённой цепью рассматривают как производные уксусной кислоты $\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}$, в молекуле которой атомы водорода в метильной группе замещены на радикалы. Например, триметилуксусная кислота $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{COOH}$:

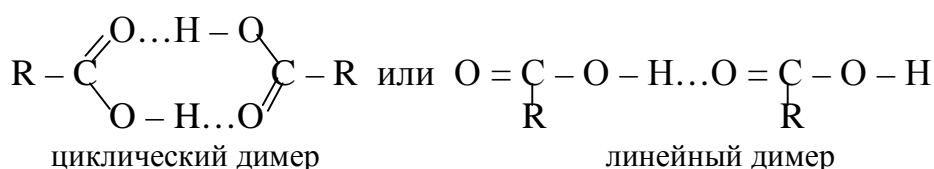


Иногда при составлении названий кислот с разветвлённой цепью применяют тривиальное название кислоты, соответствующей наиболее длинной цепи, а атомы углерода в цепи обозначают буквами греческого алфавита, начиная с атома углерода соседнего с карбоксильной группой: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ и т.д. Например:



Физические свойства. Первые четыре представителя гомологического ряда карбоновых кислот – подвижные жидкости, имеют острый запах, смешиваются с водой в любых отношениях. Кислоты, содержащие от C_5 до C_9 – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с резко неприятным запахом. Высшие кислоты (от C_{10}) – твёрдые вещества, не имеют запаха, практически нерастворимы в воде, но растворимы в эфире и бензоле.

Карбоновые кислоты по сравнению со спиртами (с тем же числом атомов углерода) имеют более высокие температуры кипения и плавления. Это обусловлено образованием более прочных водородных связей между молекулами кислоты, так как связи O–H в них более поляризованы. Кроме того, карбоновые кислоты способны образовывать водородные связи с участием атома кислорода карбонильной группы, обладающего значительной электроотрицательностью. Ассоциация молекул кислоты может осуществляться по циклическому или линейному типу:

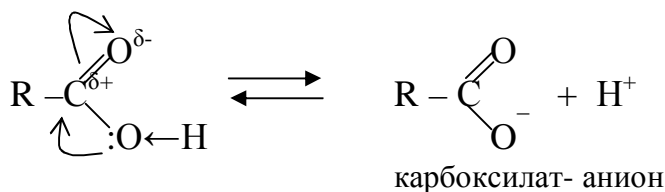


Для карбоновых кислот более характерна ассоциация молекул по циклическому димерному типу. Димерная структура сохраняется во всех агрегатных состояниях кислот. Только воздействие высоких температур может привести к распаду ассоциатов на отдельные молекулы.

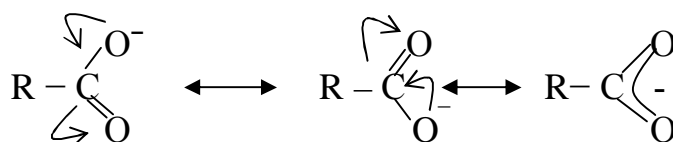
Химические свойства. Химические свойства карбоновых кислот определяются функциональной карбоксильной группой ($-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$) или $-\text{COOH}$.

Название – *карбоксильная группа* произошло от названий карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) и гидроксильной (OH) групп, соединённых друг с другом. Вследствие взаимного влияния карбонильной и гидроксильной групп химические свойства карбоновых кислот отличаются как от свойств альдегидов и кетонов, так и от свойств спиртов.

С одной стороны, поляризация двойной связи карбонила ($\text{C}=\text{O}$) сильно возрастает за счёт дополнительного смещения свободной электронной пары атома кислорода гидроксила, что приводит к понижению положительного заряда на атоме углерода и затрудняет нуклеофильную атаку по карбонильной группе. С другой стороны, следствием этого является значительная поляризация связи O–H в гидроксильной группе и лёгкость отщепления иона водорода (H^+) от него, что увеличивает кислотные свойства гидроксильной группы. Карбоновые кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона и протона:

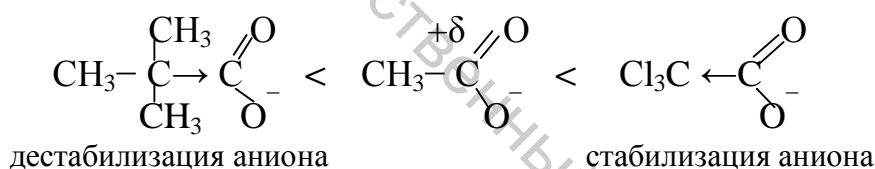


Согласно рентгеноструктурным исследованиям оба атома кислорода в карбоксилат-анионе находятся на одинаковом расстоянии от атома углерода, следовательно, связи между атомом углерода и двумя атомами кислорода выравнены и его строение можно выразить рядом формул:



Водные растворы карбоновых кислот изменяют окраску индикаторов т.к. являются электролитами. Однако в сравнении с минеральными кислотами, в водном растворе они диссоциируют в меньшей степени и являются слабыми кислотами.

На лёгкость отщепления протона в карбоксильной группе оказывают влияние углеводородный радикал и заместители в нём. Алкильные радикалы являются электронодонорами и уменьшают кислотные свойства. Поэтому самой сильной незамещённой одноосновной карбоновой кислотой является муравьиная кислота (H-COOH). Кислоты, содержащие углеводородные радикалы, будут слабее муравьиной (R-COOH). Введение в радикал электроноакцепторных заместителей (особенно в α -положение) стабилизирует анион и усиливает кислотные свойства.



Наличие двойной связи в α, β -положении к функциональной группе значительно повышает силу кислоты, облегчая образование карбоксилат-аниона. Ароматические кислоты сильнее алифатических кислот. Так, бензойная кислота C_6H_5-COOH сильнее уксусной кислоты.

Карбоксильная группа также оказывает влияние на углеводородный радикал. Появление пониженной электронной плотности ($\delta+$) на атоме углерода карбоксильной группы приводит к поляризации электронов соседней σ -связи C-C к карбоксильной группе и появлению пониженной электронной плотности ($\delta+$) на α -углеродном атоме кислоты, что облегчает замещение, связанных с ним атомов водорода.

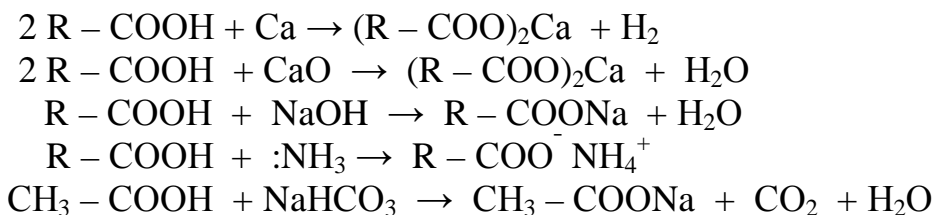
Таким образом, химические реакции карбоновых кислот можно разделить на три группы:

- реакции, обусловленные подвижностью атома водорода в карбоксиле;
- реакции замещения гидроксила на другие функциональные группы (образование производных карбоновых кислот);
- замещение атомов водорода в радикале.

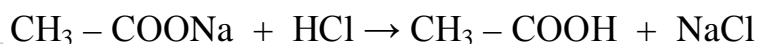
Кислотные свойства карбоновых кислот

Карбоновые кислоты проявляют свойства, характерные для слабых кислот. Они взаимодействуют с активными металлами и их оксидами, щелочами и

вытесняют углекислый газ из солей угольной кислоты. При этом атом водорода карбоксильной группы замещается атомом металла, и образуются соли:



Более сильные кислоты (соляная, серная) вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

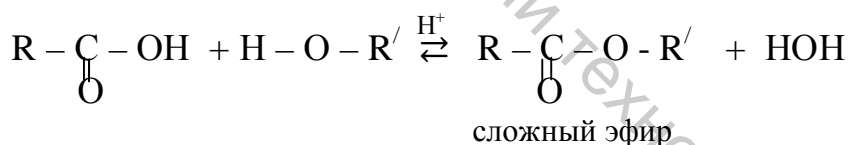


Образование функциональных производных карбоновых кислот

Образование сложных эфиров. Сложными эфирами называют производные карбоновых кислот, у которых гидроксил в карбоксильной группе замещён на остаток спирта –OR.

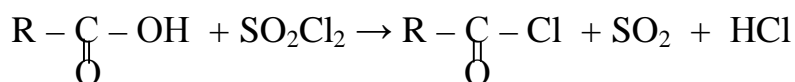
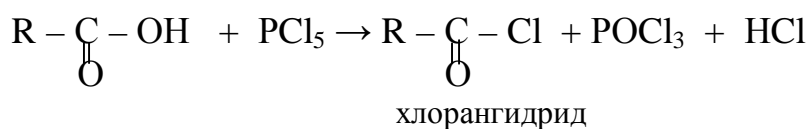
Общая формула сложных эфиров $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{R}'$ или $\text{R} - \text{COOR}'$.

Карбоновые кислоты в присутствии минеральных кислот реагируют со спиртами с образованием сложного эфира и воды (реакция этерификации).



Сложные эфиры имеют ароматный фруктовый запах и применяются в пищевой промышленности как носители ароматов. Например, метиловый эфир масляной кислоты имеет запах яблок; этиловый эфир масляной кислоты с ароматом ананаса.

Образование галогенангидридов. Галогенангидриды образуются при взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (PCl_5 , PCl_3) или тионил хлоридом SO_2Cl_2 :



Одновалентный остаток карбоновой кислоты, образованный отщеплением гидроксила от карбоксильной группы $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$, называют *кислотным радикалом*

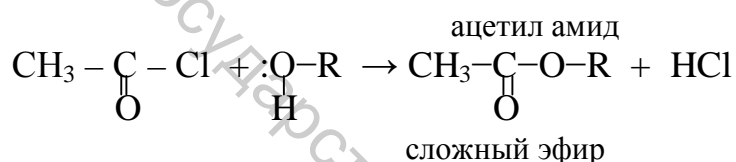
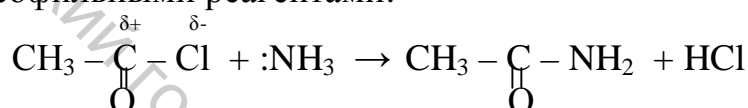
или *ацилом*. Названия ацилов производят от корня тривиального названия кислоты и окончания – **ил**. Например:

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ – формил; $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ – ацетил; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ – пропионил.

Названия галогенангидридов производят от названий галогенов и связанных с ними ацилов: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ хлористый формил (формилхлорид); $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Br}$

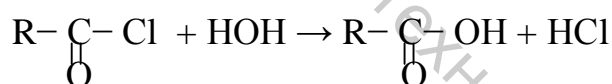
бромистый ацетил (ацетилбромид). По заместительной номенклатуре ИЮПАК их называют – хлорангидрид муравьиной кислоты, бромангидрид уксусной кислоты.

Галогенангидриды из-за сильной поляризации связи $\text{C}-\text{Hal}$ обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакции замещения с нуклеофильными реагентами:

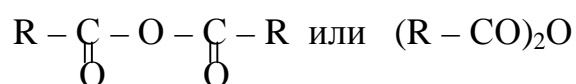


Такие реакции называют реакциями *ацилирования*, так как они позволяют ввести в молекулу многих веществ ацильный радикал.

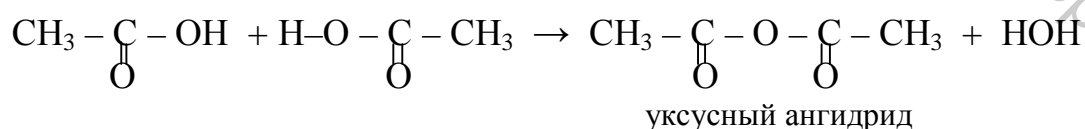
Галогенангидриды карбоновых кислот легко гидролизуются с образованием карбоновой кислоты и галогеноводорода:



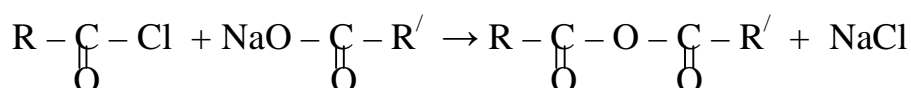
Образование ангидридов. Ангидриды – производные карбоновых кислот, молекулы которых состоят из двух ацилов, соединённых друг с другом атомом кислорода:



Ангидриды получают при пропускании паров карбоновых кислот над водоотнимающим средством (P_2O_5):



Смешанные ангидриды кислот получают действием хлорангидридов кислот на соли другой кислоты:



В настоящее время карбамид в промышленности получают при нагревании оксида углерода (IV) с аммиаком (130°C):



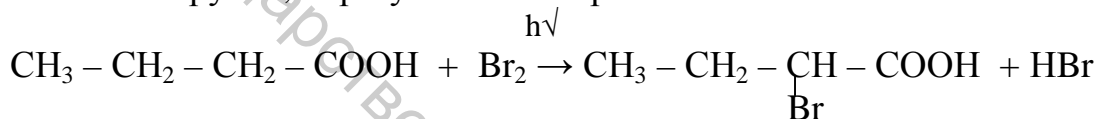
Карбамид используют в промышленности для получения полимеров (карбамидформальдегидные смолы см. с.225), лекарственных веществ, гербицидов. В сельском хозяйстве применяют в качестве удобрения и как добавку к кормам для животных.

Циклические амиды называются *лактамами*. ϵ -Капролактам $(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$

- белое, твёрдое вещество, растворимое в воде; в присутствии активатора полимеризуется с образованием полимера полиамид 6 (см.гл.9.3. с.214).

Реакции в углеводородном радикале

Галогены могут замещать атом водорода в α -положении по отношению к карбоксильной группе, образуя галогенкарбоновые кислоты:



α -броммасляная кислота

Важнейшие одноосновные карбоновые кислоты

Важнейшими низшими одноосновными насыщенными карбоновыми кислотами являются муравьиная HCOOH и уксусная кислоты CH₃COOH.

Муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом и жгучим вкусом. В её молекуле нет углеводородного радикала. Этим объясняется своеобразие химических свойств муравьиной кислоты. Подобно альдегидам и в отличие от других карбоновых кислот, она легко окисляется при действии KMnO₄ и солей серебра, палладия, восстанавливая их до свободных металлов (даёт реакцию серебряного зеркала), при этом получают оксид углерода (IV) и вода.



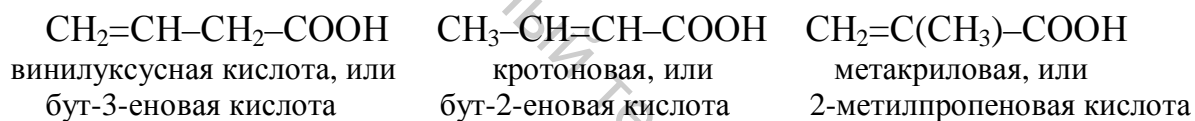
Муравьиная кислота находит применение в текстильной и кожевенной промышленности (мягчение, пропитывание, дубление), для коагулирования каучука, подкисления силоса, дезинфицирования винных и пивных бочек и как консервант.

Уксусная кислота – при комнатной температуре бесцветная жидкость с резким запахом. При температуре 16,6°C безводная уксусная кислота замерзает и поэтому называется *ледяной*. Водный раствор (70 - 80%) уксусной кислоты называется *уксусной эссенцией*, а 5 - 9%-ный водный раствор – *столовым уксусом*.

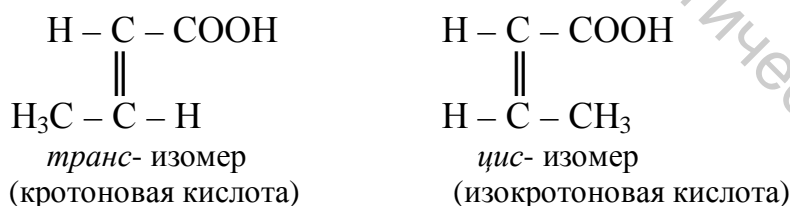
Уксусная кислота применяется для консервирования мясных и рыбных продуктов, маринования овощей и фруктов; используется для синтеза сложных эфиров (душистые вещества и растворители); из неё получают уксусный ангидрид, который идёт на производство ацетатного волокна. Соли уксусной кислоты (ацетаты Fe, Al, Cr) применяются как протрава при крашении и как вспомогательные вещества в текстильной промышленности. Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, называемый свинцовым сахаром, применяется в производстве *свинцовых белил*, очень ядовит.

При хлорировании уксусной кислоты получают монохлоруксусную кислоту $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$, которая в больших количествах расходуется в производстве гербицидов, карбоксиметилцеллюлозы, индигоидных красителей и других органических соединений.

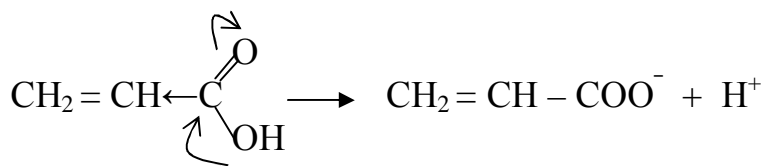
Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты в радикале содержат кратные связи. Примерами таких кислот могут быть: акриловая кислота $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$, метакриловая кислота $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$, кротоновая кислота $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$, пропиновая кислота $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{COOH}$, а также высшие ненасыщенные кислоты (олеиновая, линолевая и линоленовая). Изомерия этих кислот подобна изомерии непредельных углеводородов и может быть структурной и пространственной. Так непредельная кислота с четырьмя атомами углерода имеет три структурных изомера:



Кротоновая кислота может существовать в виде двух стереоизомеров – *цис*- и *транс*- изомеров:



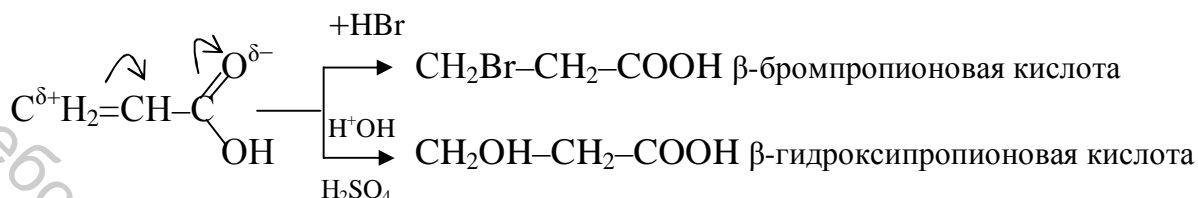
Химические свойства непредельных одноосновных кислот обусловлены не только карбоксильной группой, но и наличием двойной связи. Непредельные одноосновные кислоты более сильные кислоты, чем насыщенные кислоты.



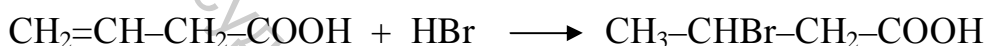
Отрицательный индуктивный эффект ненасыщенного радикала приводит к увеличению положительного заряда на карбоксильном атоме. Это в свою очередь усиливает мезомерный эффект π, π -сопряжения в карбоксильной группе

и облегчает отщепление протона и образование более стабильного карбоксилат аниона.

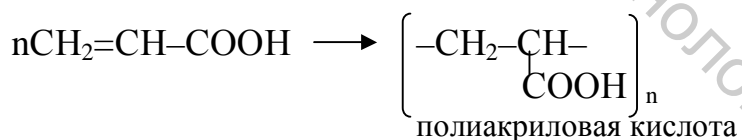
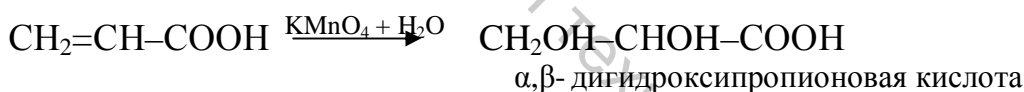
Наличие эффекта сопряжения двойной связи карбонильной группы с двойной связью этиленовой группы α,β -ненасыщенных кислот приводит к тому, что присоединение галогеноводородов и гидратация идут против правила Марковникова:



При более удалённом расположении карбоксильной группы от двойной связи реакции присоединения идут по правилу Марковникова (с.108):



Для ненасыщенных кислот характерны также реакции присоединения брома, окисления и полимеризации.



Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, её метиловый эфир (метилакрилат) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ и акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ используются в качестве мономеров для получения различных высокомолекулярных соединений.

Метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$

является мономером для получения полимера – полиметилметакрилата (оргстекло или плексиглас).

Широко используются в промышленности и высшие жирные кислоты (ВЖК).

Из насыщенных ВЖК наибольшее практическое значение имеют *пальмитиновая* кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ или $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$; *маргариновая* кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$ или $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$; *стеариновая* кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ или $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Из ненасыщенных одноосновных ВЖК важное значение имеют: *олеиновая* кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ или $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, *линолевая*

углеродных атомов. Лучшим моющим действием обладают соли ВЖК с $C_{12} - C_{18}$. Обычное твёрдое мыло – это смесь натриевых солей пальмитиновой и стеариновой кислот.

Основная масса ВЖК идёт на производство мыл различного назначения (хозяйственных и туалетных), некоторые ВЖК применяются как поверхностно-активные вещества в производстве синтетического каучука и резиновых изделий, линолеума, лакокрасочных изделий, смазочных масел и т.д. Пальмитиновая кислота входит в состав животных восков. Она содержится в спермацете (цетиловый эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$) и пчелином воске (мерициловый эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$), а смесь стеариновой и пальмитиновой кислот составляет *стеарин*.

Двухосновные карбоновые кислоты

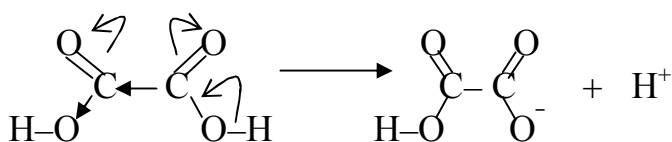
Двухосновные, или дикарбоновые, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы $HOOC-R-COOH$. В зависимости от характера радикала двухосновные карбоновые кислоты могут быть предельными (насыщенными) и непредельными (ненасыщенными).

Двухосновные предельные кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Важнейшими представителями гомологического ряда этих кислот являются:

$HOOC-COOH$	щавелевая, этандиовая
$HOOC-CH_2-COOH$	малоновая, пропандиовая
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	янтарная, бутандиовая
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	глутаровая, пентандиовая
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	адипиновая, гександиовая
$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	себациновая, декандиовая

Предельные двухосновные кислоты являются кристаллическими веществами. Низшие представители гомологического ряда растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость их в воде уменьшается, но у кислот с нечётным числом атомов углерода растворимость выше. Температуры плавления у кислот с чётным числом атомов углерода выше, чем у кислот с нечётным числом углеродных атомов.

Двухосновные кислоты более сильные, чем одноосновные. Это объясняется взаимным электроноакцепторным влиянием карбоксилатов, облегчающих диссоциацию:



Они диссоциируют последовательно в две стадии, и с увеличением углеводородного радикала в гомологическом ряду степень диссоциации понижается:





По химическим свойствам дикарбоновые кислоты похожи на монокрбоновые кислоты и способны вступать в те же реакции, образуя соли, сложные эфиры, галогенангидриды и другие производные кислот.

В зависимости от того вступает в реакцию одна или две карбоксильные группы они могут давать кислые и средние соли, полные и неполные сложные эфиры и др. производные кислот. Например:

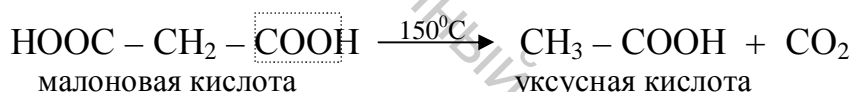
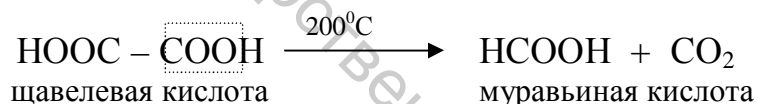
$\text{NaOOC} - \text{COONa}$ оксалат натрия (средняя соль щавелевой кислоты),

$\text{NaOOC} - \text{COOH}$ кислый оксалат натрия (кислая соль щавелевой кислоты),

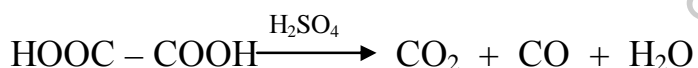
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ моноэтиловый эфир малоновой кислоты,

$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ диэтиловый эфир малоновой кислоты и т.д.

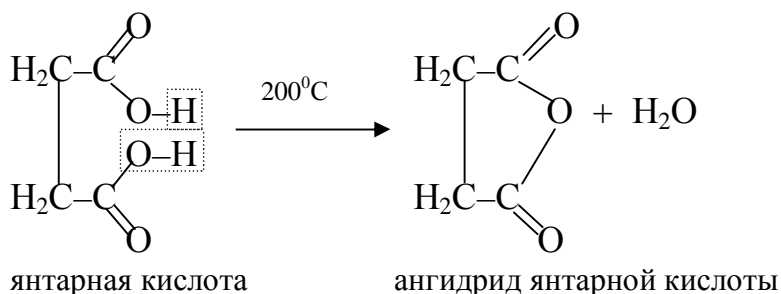
Дикарбоновые кислоты имеют и специфические свойства, которые зависят от взаимного расположения двух карбоксильных групп. Так, при термическом разложении кислот, у которых эти группы находятся рядом (1,2-положение) или расположены через одну метиленовую группу (1,3-положение), происходит отщепление молекулы CO_2 или декарбоксилирование:



В присутствии концентрированной серной кислоты и при нагревании щавелевая кислота распадается на оксид углерода (II), оксид углерода (IV) и воду:

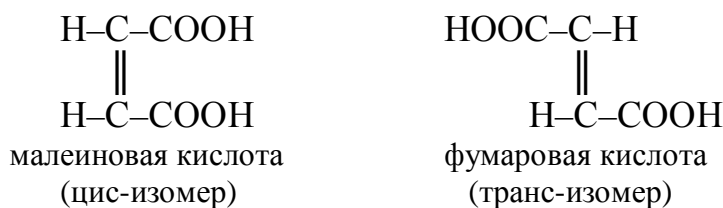


Дикарбоновые кислоты с карбоксильными группами в положении 1,4 и 1,5 (янтарная и глутаровая) при нагревании свыше 200°C образуют внутренние циклические ангидриды:



Представителем *двухосновных непердельных* кислот является бутендиовая кислота, существующая в двух пространственных конфигурациях.

Цис-изомером является *малеиновая кислота*, транс- изомером – *фумаровая кислота*:



Малеиновая кислота менее устойчива, чем фумаровая. Фумаровая кислота встречается в природе, она содержится в грибах, лишайниках. Малеиновая кислота в природе не найдена, она получена синтетическим путём, ядовита. Обе кислоты дают характерные реакции на двойную связь (обесцвечивают бромную воду и раствор KMnO_4), а также реакции на карбоксильные группы, образуя два ряда производных (кислые и средние соли, полные и неполные сложные эфиры и др. производные). При восстановлении обе кислоты дают янтарную кислоту. Однако только из малеиновой кислоты при нагревании образуется циклический ангидрид, так как оба её карбоксила расположены по одну сторону плоскости двойной связи. Эта реакция является подтверждением цис- конфигурации малеиновой кислоты.

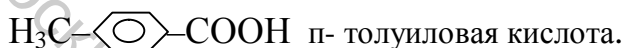
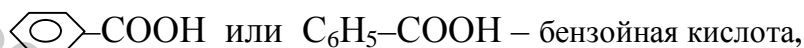
Применение. В промышленности большое значение имеет щавелевая кислота. Она встречается в природе в виде кристаллогидрата $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и в виде оксалатов (соли щавелевой кислоты). Соли щелочных металлов растворимы в воде, соли остальных металлов в воде нерастворимы. Например, оксалат кальция в воде нерастворим и при нарушении обмена веществ в организме человека вызывает образование камней в почках, печени, мочеточниках. Оксалат кальция нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в соляной кислоте. Эту реакцию используют в аналитической химии для качественного и количественного определения кальция. В промышленности щавелевую кислоту применяют в кожевенной промышленности, при крашении тканей, как отбеливающее средство, для удаления с тканей ржавчины и чернил, в качестве катализатора при поликонденсации и т. д.

Янтарную кислоту применяют в реакциях поликонденсации с гликолями для получения сложных полиэфиров. Адипиновая кислота получила большое промышленное значение в производстве полиамида 66, из которого изготавливают синтетическое волокно – *анид* или *найлон* (см. с.222). Иногда адипиновую кислоту применяют в пищевой промышленности взамен винной и лимонной кислот. В последние годы широкое применение в производстве полиэфирных смол получил малеиновый ангидрид. Его используют также для получения сополимеров.

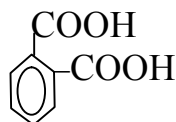
Кислоты ароматического ряда

Ароматическими кислотами называют производные ароматических углеводородов, в молекуле которых ароматическое ядро связано с одной или более карбоксильными группами.

По количеству карбоксильных групп ароматические кислоты могут быть одно-, двух- и более основными. Например, одноосновными ароматическими кислотами являются:

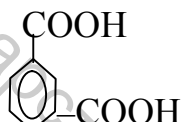


К двухосновным ароматическим кислотам относятся фталевые кислоты, которые существуют в виде трёх изомеров:



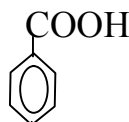
фталевая
кислота

(о-фталевая кислота)



изофталевая
кислота

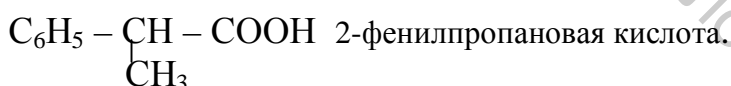
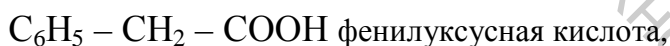
(м-фталевая кислота)



терефталевая кислота

(п-фталевая кислота)

Кислоты, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, относятся к жирноароматическим. Например:



Одноосновные ароматические кислоты – кристаллические вещества, плохо растворимые в воде (бензойная кислота растворима в горячей воде). Температуры плавления и кипения их выше, чем кислот алифатического ряда с тем же числом углеродных атомов. Низшие кислоты летучи с парами воды.

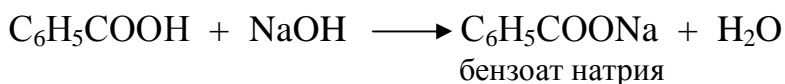
Многоосновные ароматические кислоты – кристаллические вещества нерастворимые в воде.

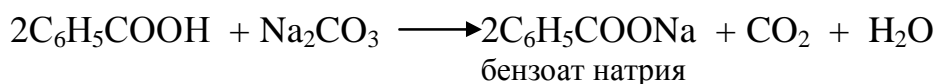
Химические свойства ароматических кислот определяются наличием карбоксильной группы и связанного с ней бензольного ядра.

Ароматические кислоты вступают в те же реакции, которые характерны карбоновым кислотам алифатического (жирного) ряда.

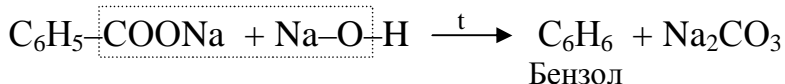
Вследствие электроноакцепторного действия фенильного радикала ароматические кислоты проявляют более выраженные кислотные свойства, чем кислоты жирного ряда.

Соли получают при взаимодействии со щелочами или карбонатами:

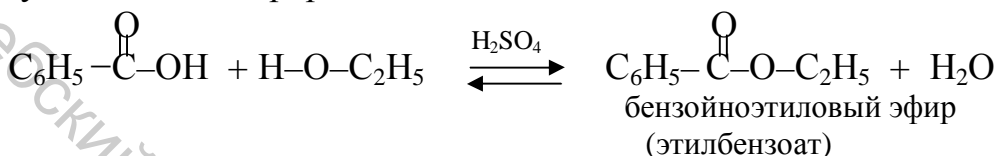




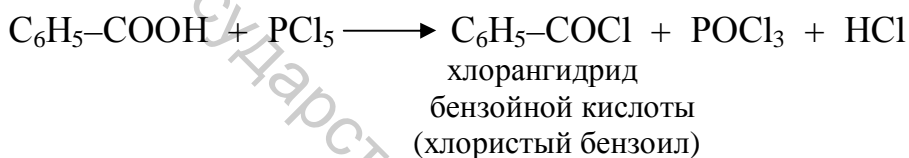
Сплавление бензоата натрия с NaOH даёт бензол:



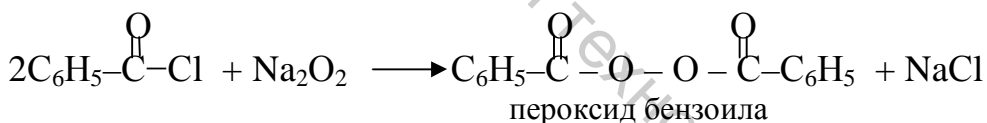
Со спиртами в присутствии минеральной кислоты (обычно серной) образуют *сложные эфиры*:



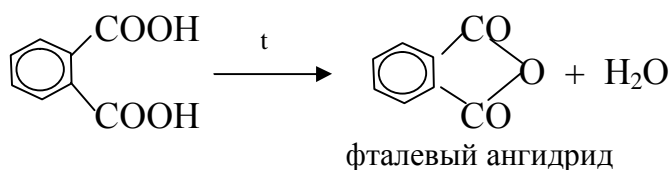
Хлорангидриды получают действием на кислоты пентахлоридом фосфора:



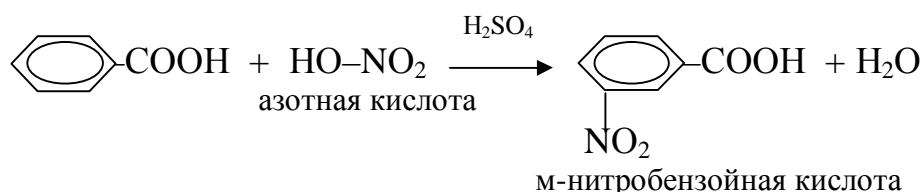
При действии хлористого бензоила на пероксид натрия получается кристаллический пероксид бензоила, который применяется как инициатор полимеризации и для отбеливания масел, жиров и муки:



о-Фталевая кислота является одной из наиболее важных двухосновных кислот. При её нагревании легко образуется фталевый ангидрид, который используется при производстве полиэфирных (глифталевых) полимеров и красителей:



Так как карбоксильная группа является ориентантом второго рода, *электрофильное замещение* в бензольном ядре идёт в *мета*-положении и затруднено. Например, при нитровании бензойной кислоты получают м-нитробензойную кислоту:



Бензойная кислота C_6H_5-COOH применяется в производстве красителей и душистых веществ, является хорошим антисептиком и применяется в пищевой промышленности в качестве консервирующего средства.

7.3. Замещённые карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты, в молекуле которых радикал содержит другие функциональные группы, называют замещёнными карбоновыми кислотами или соединениями со смешанными функциями.

К этой группе относятся гидроксикислоты, аминокислоты, альдегидо- и кетокислоты.

Гидроксикислоты

Гидроксикислоты (оксикислоты) – органические соединения, содержащие в молекуле не менее одной карбоксильной группы и не менее одного спиртового гидроксила.

Основность гидроксикислот определяется по числу карбоксильных групп, а атомность – по числу гидроксигрупп, включая гидроксил карбоксильной группы. Например:

одноосновные двухатомные кислоты:

$HO-CH_2-COOH$ гидроксиуксусная или гликолевая кислота,

$CH_3-CH(OH)-COOH$ α -гидроксипропионовая или молочная кислота,

$CH_3-CH_2-CH(OH)-COOH$ α -гидроксимасляная или 2-гидроксипропановая кислота;

двухосновные трёхатомные кислоты:

$HOOC-CH(OH)-COOH$ гидроксипропандиовая или тартроновая кислота,

$HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$ гидроксиянтарная или яблочная кислота;

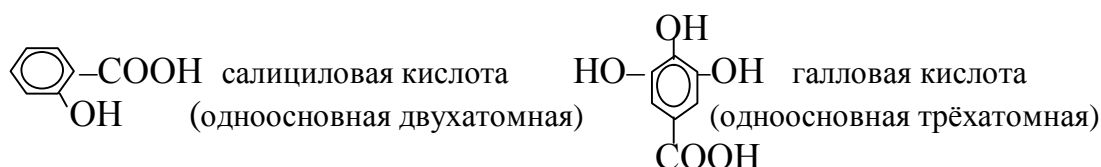
двухосновная четырёхатомная кислота

$HOOC-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-COOH$ α, β -дигидроксиянтарная или винная кислота;

моногидрокситрикарбоновая кислота

$HOOC-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH \\ | \\ COOH}}{C}-CH_2-COOH$ лимонная кислота.

Ароматические гидроксикислоты, как и гидроксикислоты жирного ряда, различают по основности и атомности:



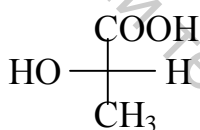
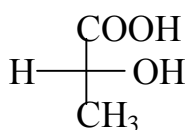
Номенклатура и изомерия. Гидроксикислоты имеют обычно тривиальные названия (молочная, яблочная, лимонная). По заместительной номенклатуре их называют по соответствующим карбоновым кислотам с добавлением приставки *гидрокси-* (*окси-*). Нумерацию цепи начинают с углеродного атома карбоксильной группы, а положение спиртового гидроксила в цепи указывают цифрой. По рациональной номенклатуре положение гидроксила обозначается буквами α -, β -, γ и т.д., а кислоту называют по тривиальной номенклатуре.

$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ 2-гидроксипропановая или α -гидроксипропионовая кислота, (молочная кислота).

$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 3-гидроксипропановая или β -гидроксипропионовая кислота. (гидракриловая кислота).

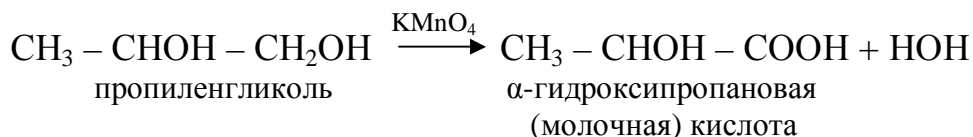
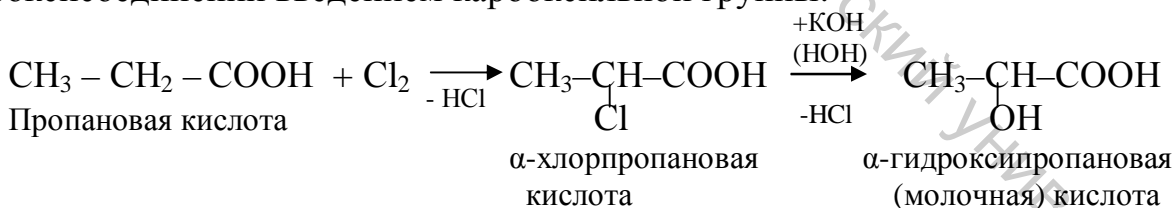
Для гидроксикислот характерна *структурная изомерия*, которая определяется строением углеродной цепи и взаимным расположением спиртового гидроксила и карбоксильной группы.

Кроме структурной изомерии для гидроксикислот характерна ещё стереоизомерия (с.79). Например, молочная кислота имеет один асимметрический атом углерода (C^*) и может существовать в виде двух энантиомеров, которые отличаются друг от друга различным расположением заместителей у асимметрического атома углерода, т.е. пространственной *конфигурацией*:

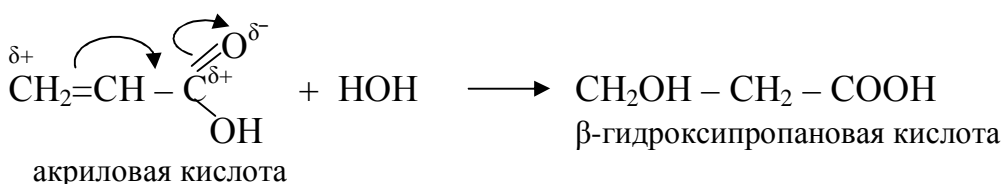


(-) D молочная кислота (+) L молочная кислота

Способы получения. Гидроксикислоты можно получать из карбоновых кислот введением в её молекулу спиртового гидроксила или из гидроксисоединений введением карбоксильной группы:



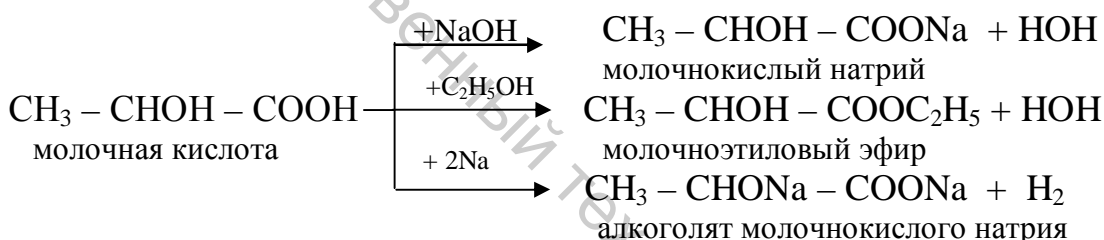
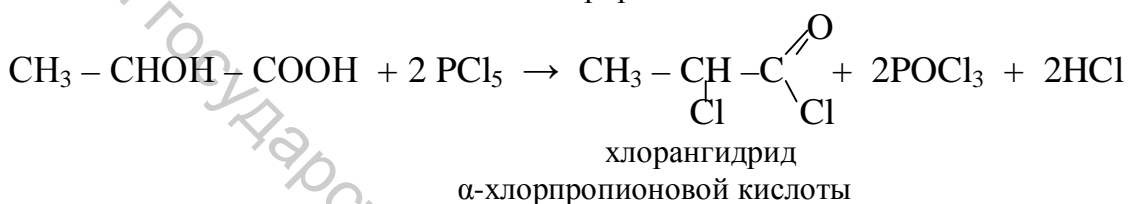
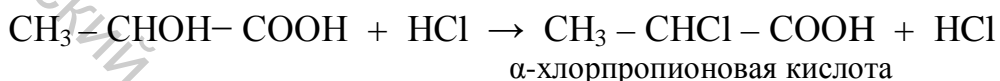
β -гидроксикислоты получают гидратацией непредельных кислот:



Физические и химические свойства. Гидроксикислоты – кристаллические вещества, легко растворимые в воде. Они отличаются от карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода более высокими температурами плавления и кипения, обладают более выраженными кислотными свойствами.

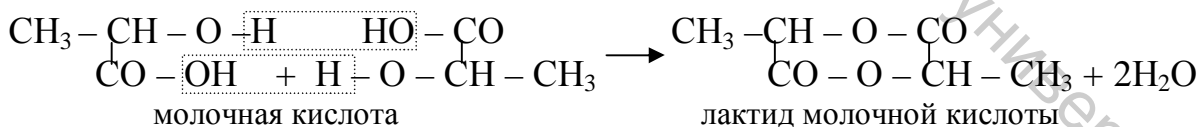
Химические свойства гидроксикислот определяются наличием карбоксильной группы и спиртового гидроксила и их взаимным влиянием.

Вступление в реакцию спиртового гидроксила или карбоксильной группы определяется выбором реагента и условиями реакции. Так при действии галогеноводородов замещается галогеном только спиртовый гидроксил, а при действии пентахлорида фосфора замещается и кислотный и спиртовый гидроксилы.



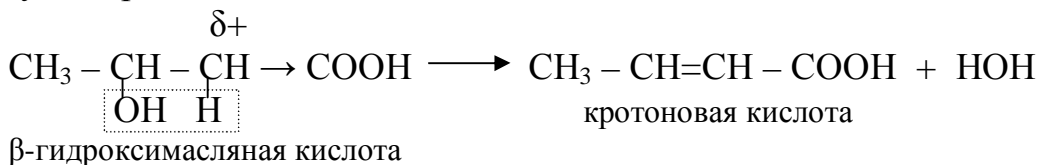
Все гидроксикислоты при нагревании легко отщепляют воду, причём в зависимости от положения гидроксильной группы образуются различные вещества.

При нагревании *α-гидроксикислот* гидроксильные и карбоксильные группы двух молекул взаимно этерифицируются, при этом выделяется вода и образуется сложный циклический эфир, который получил название *лактид*:

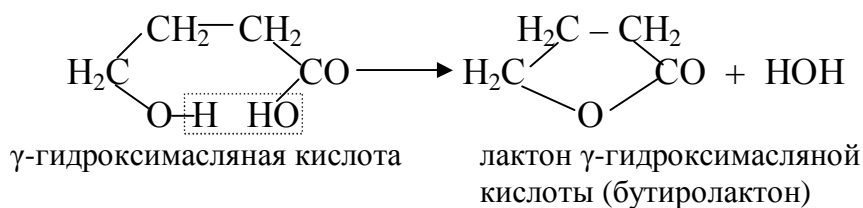


Лактиды – кристаллические вещества. При кипячении с водой в присутствии кислот или щелочей они легко гидролизуются с образованием исходных кислот.

β-гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду внутримолекулярно, образуя непредельные кислоты:



γ - и δ -Гидроксикислоты, выделяя воду, дают *лактоны* – циклические сложные эфиры:



Применение гидроксикислот. Многие гидроксикислоты являются природными соединениями и используются в промышленности.

Молочная кислота $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ существует в виде двух оптически активных изомеров.


Из мышц тканей животных выделен правовращающий изомер L(+), который получил название *мясомолочная кислота*. Это кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 25-26^\circ\text{C}$. Левовращающий изомер молочной кислоты D(-) образуется при сбраживании сахаров особыми бактериями.

При молочнокислом брожении образуется оптически неактивная рацемическая смесь молочных кислот или *молочная кислота брожения*. Она представляет собой смесь одинаковых количеств D- и L-молочных кислот, поэтому оптическое вращение отсутствует. Молочную кислоту брожения – бесцветное, гигроскопичное кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 18^\circ\text{C}$. Обычно существует в виде густого сиропа, смешивающегося с водой во всех отношениях. Применяют молочную кислоту в текстильном производстве при протравном крашении и в кожевенной промышленности; в медицине; как консервирующее средство в пищевой промышленности и в качестве добавок в напитки. Она накапливается при получении всех видов молочнокислых продуктов, в квашеной капусте, при солении, силосовании зелёных кормов и т.д.

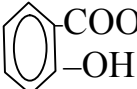
Яблочная (гидроксиянтарная) кислота встречается в различных фруктах и плодах (особенно незрелых) – яблоках, винограде, рябине. Это кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 100^\circ\text{C}$, хорошо растворимое в воде.

Лимонная (2-гидроксипропантрикарбоновая-1,2,3) кислота содержится в плодах цитрусовых растений (лимоны, апельсины), винограде, крыжовнике, малине, свекле. Это кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 153^\circ\text{C}$, легко растворимое в воде. Играет главную роль в процессе обмена веществ, применяется при крашении, для изготовления освежающих безалкогольных напитков, в кондитерской и пищевой промышленности, в медицине.

Салициловая (о-гидроксibenзойная) кислота является важнейшей гидроксикислотой ароматического ряда. Это бесцветное кристаллическое вещество с $t_{\text{пл.}} = 159^\circ\text{C}$, мало растворимое в воде, но растворимое в спирте. Благодаря антисептическим свойствам её применяют при консервировании фруктов и овощей. Многие производные салициловой кислоты используют в медицине как лекарственные препараты.

Например, *ацетилсалициловая кислота (аспирин)*  является

жаропонижающим и болеутоляющим средством.

Сложный эфир салициловой кислоты и фенола  *салол*

применяется в медицине как средство для лечения желудочно-кишечных заболеваний.

Аминокислоты

Аминокислотами называют соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильные и аминогруппы.

Общая формула аминокислот $(\text{NH}_2)_m\text{R}(\text{COOH})_n$, где m и n чаще всего равны 1 или 2.

Аминокислоты по числу функциональных групп могут быть:

моноаминомонокарбоновые $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$;

моноаминодикарбоновые $\text{NH}_2 - \text{R} - (\text{COOH})_2$;

диаминомонокарбоновые $(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - \text{COOH}$;

диаминодикарбоновые $(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - (\text{COOH})_2$ и т.д. кислоты.

Встречаются аминокислоты, содержащие в молекуле гидроксильные и тиольные (SH) группы.


В зависимости от *расположения аминогруппы по отношению к карбоксилу* различают α -, β -, γ - аминокислоты и т.д. Например:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ α -аминомасляная кислота;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ β -аминомасляная кислота;

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ γ -аминомасляная кислота.

В состав молекул α -аминокислот могут входить ароматические и гетероциклические ядра. Например:

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ фенилаланин;  пролин.

α -Аминокислоты являются структурными единицами, из остатков которых состоят молекулы животных и растительных белков. Остатки 20 α -аминокислот входят постоянно в состав всех белков. Незаменимыми являются только 8-9 из их числа.

Номенклатура и изомерия. Для аминокислот общеприняты *тривиальные названия*. По правилам *заместительной номенклатуры* название складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты с добавлением приставки *амино-*, положение аминогруппы в цепи указывается цифрами. По *рациональной номенклатуре* слово *амино* ставится перед тривиальным названием карбоновой кислоты, а положение аминогруппы указывается буквами греческого алфавита. Например:

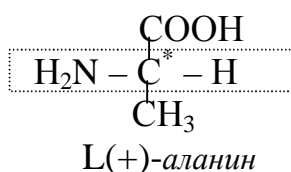
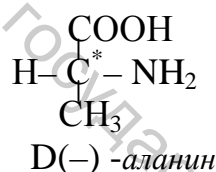
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

аминоэтановая (аминоуксусная) кислота;
или *глицин*;

$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$	2-аминопропановая (α -аминопропионовая) кислота; α -аланин;
$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$	6-аминогексановая (ϵ -аминокапроновая) кислота;
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$	2-аминобутандиовая (α -аминоянтарная) кислота; аспарагиновая кислота;
$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$	2-амино-3-меркаптопропановая (α -амино- β -меркаптопропионовая) кислота; цистеин.

Для аминокислот, как и для гидроксикислот, характерна структурная и пространственная изомерия.

Природные α -аминокислоты, кроме аминокислоты, имеют асимметрические α -углеродные атомы, поэтому существуют в виде энантиомеров (оптических антиподов аминокислоты) (79).

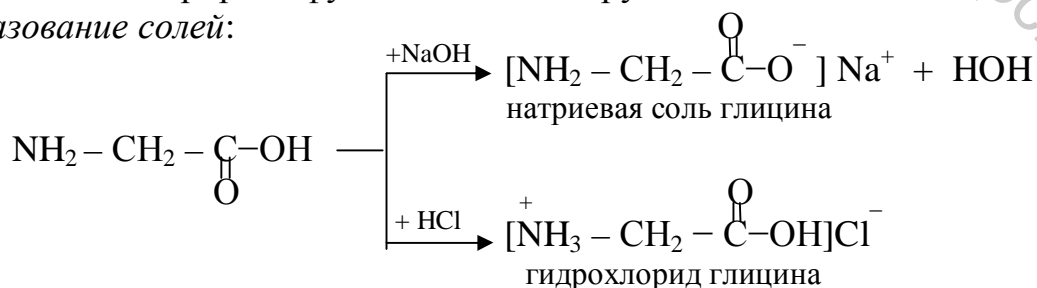


Все α -аминокислоты природных белков содержат конфигурацию асимметрического атома углерода, как у L-аланина, поэтому их относят к L-ряду независимо от того, в каком направлении они вращают плоскость поляризации. D-изомеры α -аминокислот в природных белках не встречаются и животными организмами не усваиваются.

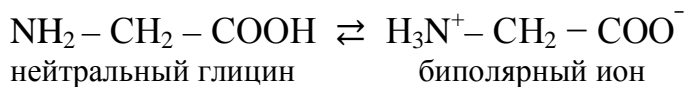
Физические и химические свойства. Все аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества с высокой температурой плавления (230-280⁰С). Многие из них плавятся с разложением. Большинство аминокислот хорошо растворимо в воде. α -Аминокислоты, являющиеся L-изомерами, горьки на вкус или безвкусны; их D-изомеры и рацемические аминокислоты часто обладают сладким вкусом.

Химические свойства аминокислот обусловлены наличием карбоксильной группы, которая обладает кислыми свойствами, и аминогруппы, для которой характерны основные свойства. Поэтому аминокислоты способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями, и являются амфотерными соединениями. Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, обусловленными взаимным влиянием двух различных по своей природе функциональных групп.

[Образование солей:

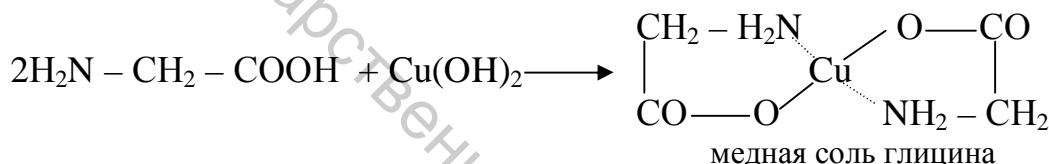


Водные растворы одноосновных моноаминокислот имеют близкую с нейтральной реакцию среды ($\text{pH} \approx 6,8$). Они представляют собой *внутренние соли*, которые образуются при переходе иона водорода, образуемого карбоксилем, к атому азота аминогруппы (за счёт неподелённой пары электронов на атоме азота):



Такие соли называются *биполярными ионами*, так как содержат два одинаковых по величине заряда, но противоположных по знаку. В кислой среде ($\text{pH} < 7$) они ведут себя как *катионы* (подавляется диссоциация по карбоксильной группе), а в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) – как *анионы*.

Кроме обычных солей, аминокислоты могут образовывать внутрикмоплексные соли с катионами тяжёлых металлов. Например, α -аминокислоты образуют с медью соли интенсивно синего цвета:

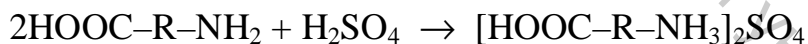


Для аминокислот, как гетерофункциональных соединений, характерны реакции связанные с наличием карбоксильной и аминогруппы.

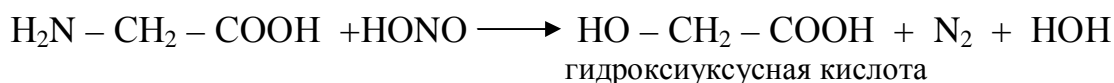
Реакции по карбоксильной группе аналогичны реакциям карбоновых кислот, которые образуют соли, сложные эфиры, амиды, ангидриды и т.д. (см.с 151).

Наряду с этими реакциями для аминокислот характерны реакции, свойственные аминам.

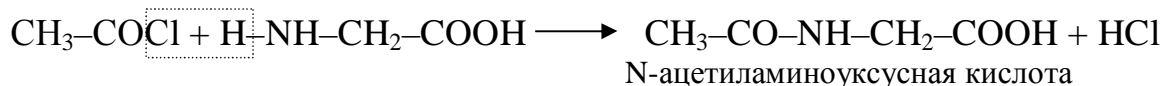
С минеральными кислотами они дают соли, подобно аммиаку:



При действии азотистой кислоты образуются гидроксикислоты и выделяются азот и вода:



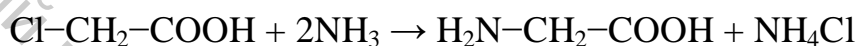
Аминокислоты реагируют с хлорангидридами и ангидридами, образуя N-ацильные производные аминокислот:



которых метиленовые группы связываются полиамидными связями –NH–CH– (амино- и карбоксильные группы находятся у разных углеродных атомов).

Получение и применение. Гидролизом белковых веществ растительного и животного происхождения получают смесь различных α -аминокислот. В настоящее время разработаны методы, позволяющие выделять из этой смеси отдельные аминокислоты в чистом виде. Например, аминоксусную кислоту (глицин) получают гидролизом желатины; α -аминопропионовую кислоту (аланин) – гидролизом фиброина шёлка; цистин входит в состав белков рога, шерсти, волос, перьев ($\text{HOOC-CHNH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$)₂ и т.д.

Многие аминокислоты получают в промышленности синтетическими способами, которые схожи с методами получения гидроксикислот (с.141,163). Например:



Аминокислоты применяют в качестве добавок к кормам животных, восполняющих их белковую неполноценность. Многие синтетические аминокислоты являются ценными пищевыми добавками, улучшающими вкус и питательность пищи человека.

Часть III. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 8

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ (ПОЛИМЕРАХ)

8.1. Основные понятия о высокомолекулярных соединениях

Среди многообразия веществ выделяется огромная группа соединений, молекулы которых имеют гигантские размеры и характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов ($M=10^4 - 10^6$). Такие молекулы называют *макромолекулами*.

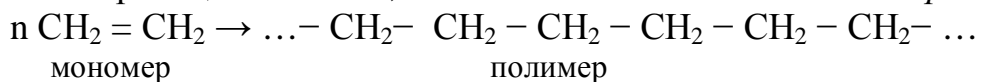
Химические соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединённых между собой химическими связями в длинные цепи называются высокомолекулярными или полимерами.

Структурной единицей макромолекул являются многократно повторяющиеся группировки атомов, которые образуются из мономеров и называются *составными звеньями*.

Мономеры – низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать друг с другом или с молекулами других соединений с образованием полимеров.

Мономерами служат соединения, содержащие кратные связи (алкены- и алкадиены, альдегиды и др.), или циклические группировки (оксиды алкенов, лактамы), а также соединения, содержащие две и более функциональные группы (гликоли, дикарбоновые кислоты, гидрокси- и аминокислоты, диамины, фенолы и др.). Например, наиболее широко используют этилен $CH_2 = CH_2$; пропилен $CH_2=CH-CH_3$; стирол $CH_2=CH-C_6H_5$; акрилонитрил $CH_2=CH-CN$; формальдегид $H_2C=O$; бутадиен $CH_2=CH-CH=CH_2$; этиленгликоль $HO-CH_2-CH_2-OH$; терефталевая кислота $HOOC-C_6H_4-COOH$; аминокислоты $NH_2 - R - COOH$ и др.

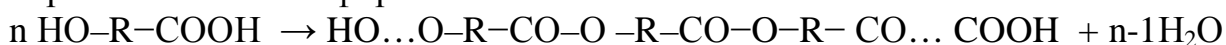
Если при образовании полимера молекулы мономера полностью входят в состав повторяющегося звена, то такое звено называют *мономерным звеном*.



мономерное звено: $-CH_2-CH_2-$

Если повторяющаяся группа атомов в макромолекуле отличается от строения мономера, то её называют *повторяющимся составным звеном*, а группы на концах цепи – *концевыми группами*.

Например, молекулы гидроксикислоты $HO-R-COOH$ конденсируются с образованием полиэфира:



Повторяющаяся группа в этом случае $-O-R-CO-$, отличается от химической структуры мономера.

Размер макромолекулы определяется числом повторяющихся составных звеньев. Количество составных звеньев в макромолекуле характеризует *степень полимеризации (n)*.

Минимальное число повторяющихся составных звеньев равно 100, а максимальное их число – теоретически не ограничено. Однако для большинства макромолекул степень полимеризации находится в интервале от 1000 до 100000.

Полимеры, как правило, состоят из макромолекул различной длины, т.е. отличаются числом повторяющихся составных звеньев, и молекулярной массой. Неоднородность полимера по размерам макромолекул, а, следовательно, и по молекулярным массам называется *полидисперсностью* или *полимолекулярностью*. Полимолекулярность является следствием случайных реакций, происходящих при синтезе полимеров, а в некоторых случаях при разрушении макромолекул, поэтому полимеры всегда полимолекулярны.

Макромолекулы одного полимера, отличающиеся по длине на одно или несколько повторяющихся составных звеньев, называются *полимергомологами*.

Молекулярную массу полимергомолога можно определить по формуле:

$M = n \cdot m$, где n - степень полимеризации, а m - молекулярная масса повторяющегося составного звена.

Поскольку полимер представляет собой смесь макромолекул, его молекулярная масса является среднеарифметической величиной (\bar{M}) и зависит от соотношения количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера. Например, среднечисловую молекулярную массу полимера (\bar{M}_n) можно определить отношением суммарной массы полимергомологов к их общему числу в полимере: $\bar{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$, где i изменяется от 1 до (∞) а N_i – число молекул с молекулярной массой M_i .

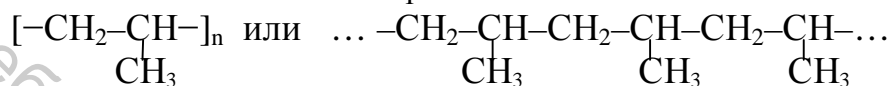
Тем не менее «средняя молекулярная масса» полимера является важной характеристикой и определяет многие его физико-механические свойства: температуру текучести, температуру отвердевания, механическую прочность, растворимость и др. Так, например, полиэтилен высокого давления при $n = 70$, представляет собой маслообразное вещество, плавящееся при 35°C , а при $n = 700$ полиэтилен является твердым материалом с температурой плавления $100\text{--}110^\circ\text{C}$. Таким образом, именно гигантские размеры полимерных молекул, являются причиной отличия их свойств от свойств низкомолекулярных соединений и олигомеров.

Вещества, состоящие из молекул с небольшой степенью полимеризации (от 10 до 100), и с низкой молекулярной массой (от 500 до 5000) называются *олигомерами*. Олигомеры занимают промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами. Как и низкомолекулярные соединения, они могут быть получены в виде индивидуальных соединений с определёнными константами (молекулярная масса, температура плавления и т.д.). Вместе с тем, вследствие сравнительно большого размера молекул, они обладают повышенной вязкостью и этим напоминают полимеры.

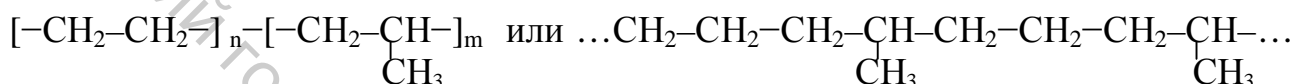
Полимеры, макромолекулы которых получены из одного мономера, называются *гомополимерами* $[-A-]_n$, а из двух или более мономеров – *сополимерами*, $[-A-B-]_n$.

Химическую формулу полимера изображают несколькими способами: в квадратных скобках записывают структуру повторяющегося звена, а индексом n указывают степень полимеризации или изображают участок цепи, отображающий структуру повторяющихся звеньев:

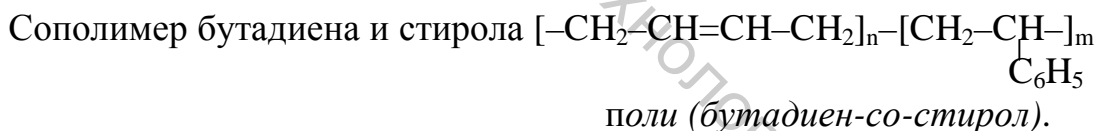
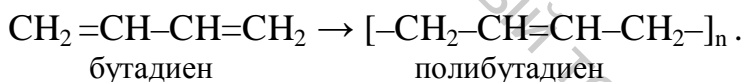
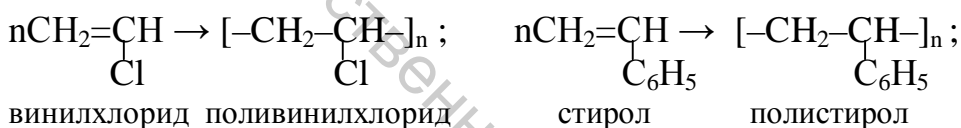
Полипропилен



Сополимер этилена с пропиленом



Название полимера образуется из названия мономера и приставки *поли*. Например:



8.2. Особенности структуры полимеров

Характерной особенностью структуры полимеров является наличие длинных цепных макромолекул и резкое различие природы связей вдоль цепи и между цепями.

Химическое строение макромолекул, их конформационная и конфигурационная природа являются важнейшими факторами, от которых зависят силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, способность к ориентации, образованию кристаллов и, в конечном счете, физико-химические свойства полимеров (прочность, твердость, эластичность, теплостойкость, химическая стойкость и др.).

Химическая структура макромолекул

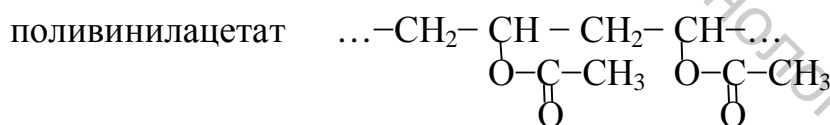
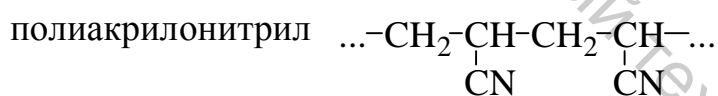
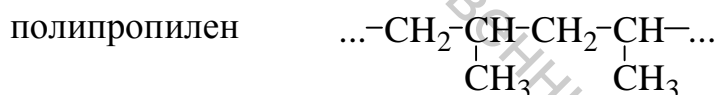
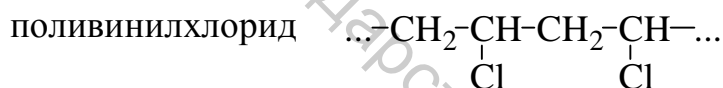
Химическая структура макромолекул определяется природой атомов, типом химических связей и характером заместителей в повторяющемся составном звене.

Природа атомов основной цепи

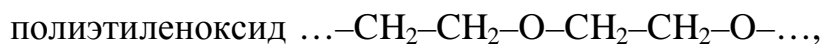
По природе атомов, входящих в главную (основную) цепь макромолекулы, различают гомоцепные и гетероцепные полимеры, при этом состав боковых групп не учитывается. Полимеры, содержащие в главной цепи макромолекулы только одинаковые атомы, называются *гомоцепными*, разные атомы – *гетероцепными*.

Гомо- и гетероцепные полимеры могут быть органическими, неорганическими и элементоорганическими.

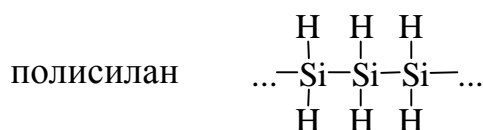
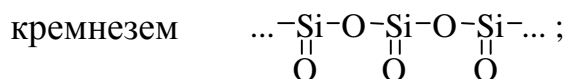
Органическими называют полимеры, главная цепь которых содержит атомы углерода. Органические полимеры называются *карбоцепными*, если главная цепь макромолекулы состоит только из атомов углерода, соединённых друг с другом химическими связями. К атомам углерода главной цепи могут быть присоединены атомы водорода, углеводородные радикалы, галогены и другие функциональные группы. Например:



Гетероцепные органические полимеры кроме атомов углерода в основной цепи содержат атомы кислорода, азота, серы и других элементов. Например:

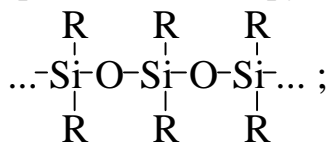


Макромолекулы *неорганических* полимеров состоят из неорганических атомов и не содержат атомов углерода. Например:

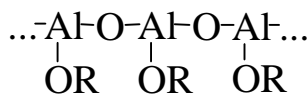


Элементоорганические полимеры наряду с неорганическими элементами содержат атомы углерода. В зависимости от химического состава макромолекул они делятся на три класса:

- 1) с неорганическими основными цепями, обрамлёнными боковыми органическими группами, например:



полисилоксаны



полиалюмоксаны

где R – углеводородный радикал.

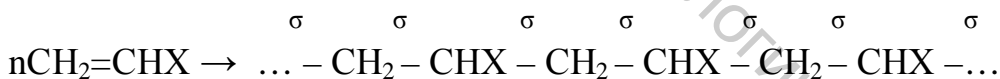
- 2) с основными цепями, содержащими чередующиеся атомы углерода и других элементов, например полидиметилметиленилсилан $[-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-]_n$.
- 3) с органическими основными цепями и боковыми элементоорганическими группами, например поливинилтриметилсилан $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}}-]_n$.

Органические полимеры наиболее изучены и находят широкое применение.

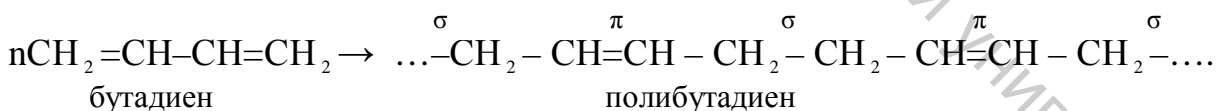
Насыщенные и ненасыщенные карбоцепные полимеры

В карбоцепных органических полимерах повторяющиеся составные звенья могут отличаться наличием одинарных, кратных и ароматических связей.

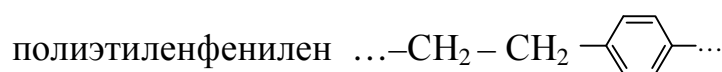
При синтезе полимеров из мономеров винилового ряда образуются цепные молекулы, в которых атомы углерода соединяются одинарными связями (σ -связи), такие полимеры называют насыщенными.



Ненасыщенные полимеры в повторяющемся составном звене содержат кратные связи, такие полимеры называют ненасыщенными.



К ненасыщенным полимерам относятся натуральный и синтетические каучуки, а также ароматические и жирноароматические полимеры, например:



К гидрофильным полимерам относятся природные полимеры – целлюлоза, из которой состоят природные волокна хлопка и льна; белки, входящие в состав натуральных волокон шёлка, шерсти и меха; синтетические – поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, желатина (желатин) и др.

Гидрофобные полимеры не набухают, поверхность их не смачивается водой. Их макромолекулы содержат в своём составе неполярные атомы или группы атомов слабо взаимодействующие с молекулами воды. Гидрофобными свойствами обладают полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол, полиакрилонитрил, натуральный и синтетические каучуки, и др.

Конфигурационная структура макромолекул

В общем случае для всех химических веществ понятие конфигурации является основной стереохимической характеристикой макромолекулы. *Конфигурация* показывает определённое пространственное расположение заместителей вокруг стericеских центров (двойной связи или элемента хиральности) и не изменяется при тепловом движении. Переход из одной конфигурации в другую невозможен без разрыва химических связей (с.79).

Для полимера, состоящего из повторяющихся составных звеньев, различные конфигурации макромолекул связаны с существованием структурной и пространственной изомерии цепи и образованием последовательностей разного конфигурационного уровня. Различают *ближний* конфигурационный порядок – это порядок, который распространяется только на соседние элементы (звенья) и определяется порядком их присоединения друг к другу (структурная изомерия) и конфигурацией присоединяющегося звена (пространственная изомерия). *Дальний* конфигурационный порядок – это порядок, который сохраняется на расстояниях, значительно превышающих размеры элемента. Он характеризует структуру больших участков макромолекулы, например, длину и распределение разветвлений; блоки и их порядок присоединения в блоксополимерах.

Структурная изомерия макромолекул

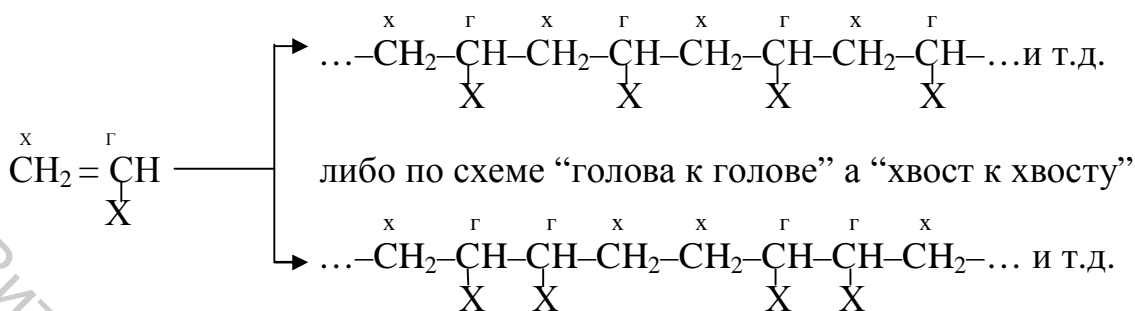
Структурная изомерия определяется присоединением звеньев друг к другу различными способами, что приводит к образованию цепной структуры неодинаковой регулярности.

Если в мономере типа $\text{CH}_2 = \underset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}$ группу CH_2 – считать «хвостом» (х), а

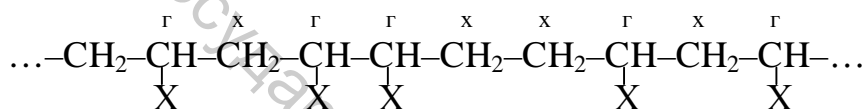
группу $-\underset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}-$ «головой» (г), то при образовании цепи мономерные звенья

могут присоединяться друг к другу различными способами:

по схеме “голова к хвосту”



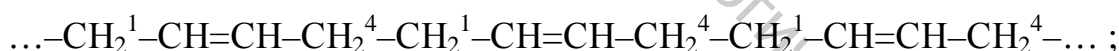
Полимеры, имеющие строгий порядок присоединения звеньев по всей цепи, называются *регулярными*. Полимеры, у которых наблюдается нарушение этого порядка в некоторых участках цепи, называются *нерегулярными*. Структуру нерегулярной цепи можно выразить схемой:



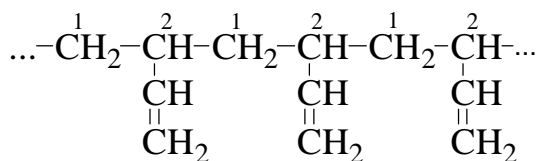
Нерегулярность цепи, связанная с разным способом присоединения мономерных звеньев, наблюдается и у диеновых мономеров. Мономеры типа $\text{CH}_2^1 = \text{CR}^2 - \text{CH}^3 = \text{CH}_2^4$, где R: -H, -CH₃, Cl и др. могут вступать в реакции с разрывом двух двойных связей, или одной (присоединяться друг к другу в положении 1,4 и 1,2), образуя регулярные и нерегулярные структуры. Например:

а) *регулярные структуры полибутадиена:*

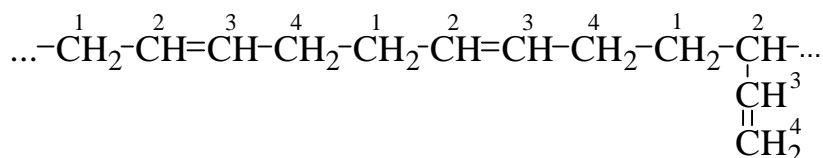
присоединение 1-4



присоединение 1-2



б) *нерегулярная структура полибутадиена (присоединение хаотичное):*



Макромолекулы сополимеров также могут быть регулярными и нерегулярными. Мономерные звенья разного химического состава (А и В) могут соединяться хаотически или в строго определенном порядке:

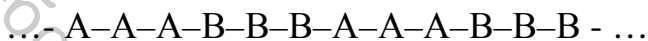
Регулярные сополимеры



Нерегулярные сополимеры



Сополимеры, в цепи которых звенья разного химического состава чередуются группами, называются *блоксополимерами*:

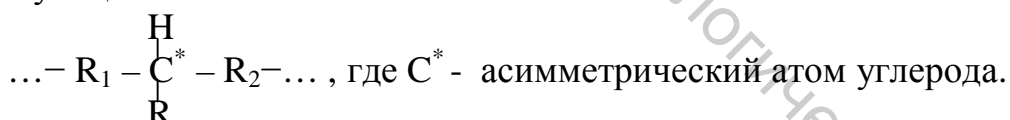


Если длина блоков и их чередование подчиняются определённой периодичности, то такие блоксополимеры регулярные.

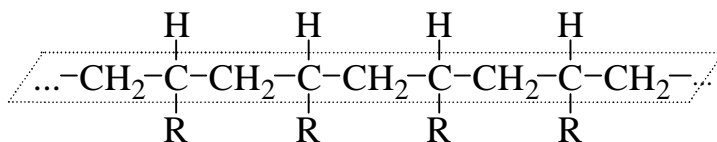
Пространственная изомерия (стереорегулярность полимеров)

Макромолекулы регулярного строения могут отличаться друг от друга различной *пространственной конфигурацией* звеньев в цепи.

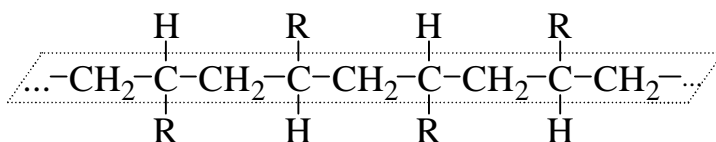
Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из звеньев, имеющих одинаковые или различные конфигурации, чередующиеся в соответствии с определённой закономерностью, называют *стереорегулярными полимерами*. К стереорегулярным насыщенным полимерам относятся изотактические и синдиотактические полимеры, содержащие в каждом звене макромолекулы один асимметрический атом, входящий в основную цепь.



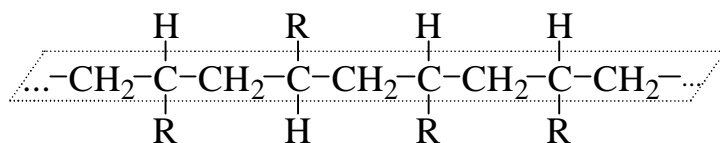
Если в основной цепи, повторяющиеся однотипные асимметрические атомы имеют *одинаковые конфигурации*, такие полимеры называются *изотактическими*, например:



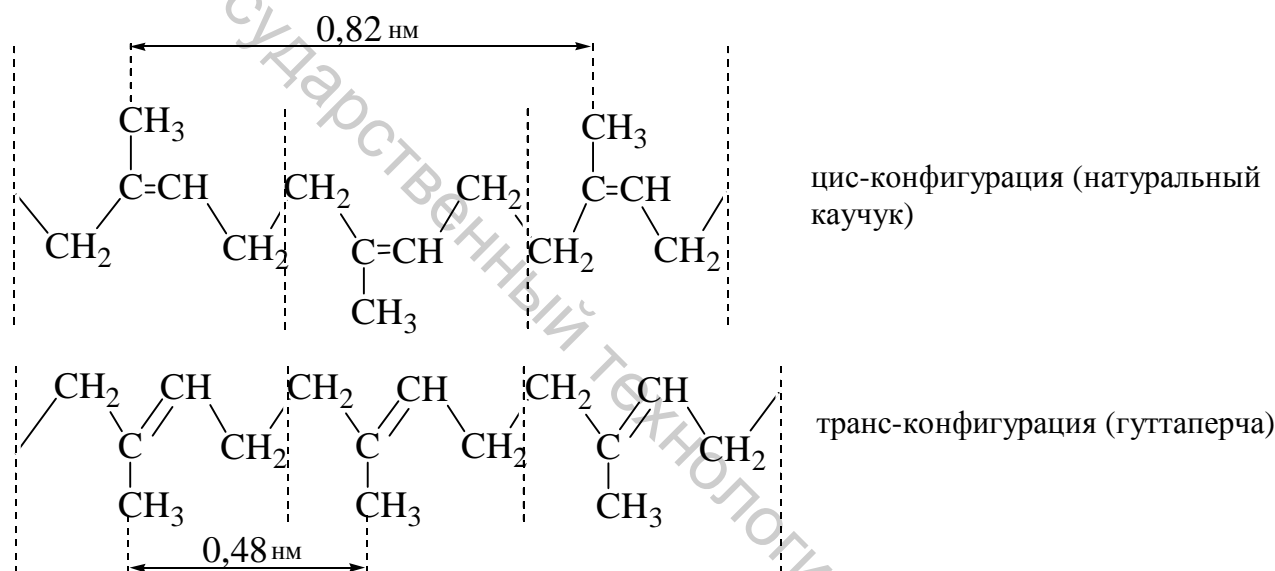
Если в основной цепи, повторяющиеся однотипные асимметрические атомы имеют *противоположные конфигурации*, такие полимеры называются *синдиотактическими*, например:



Полимеры, у которых конфигурации асимметрических атомов в соседних мономерных звеньях основной цепи чередуются хаотически, называются *стереонерегулярными* или *атактическими*, например:



У *ненасыщенных полимеров* повторяющееся составное звено основной цепи может находиться в виде двух пространственных изомеров (*цис*- или *транс*-). Так, например, макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи состоят из звеньев *изопрена*, соединённых между собой в положении 1,4. *Натуральный каучук* имеет *цис*-расположение CH_2 -групп элементарного звена относительно двойной связи, а *гуттаперча* – *транс*-расположение.



Расстояние между двумя звеньями в цепи, которые в пространстве имеют одинаковое расположение атомов, называют *периодом идентичности*. У каучука период идентичности равен 0,816 нм, а у гуттаперчи – 0,48 нм. Отличие в их строении отражается на свойствах. *Натуральный каучук* обладает высокой *эластичностью*, а *гуттаперча* – *жесткостью* и *хрупкостью*. *Натуральный каучук* и *гуттаперча* являются *стереорегулярными* полимерами. Если макромолекулы каучука состоят из *цис*- и *транс*-изомерных звеньев, то они являются *атактическими* (*стереонерегулярными*). Большинство синтетических каучуков имеют *стереонерегулярное* строение и их свойства будут зависеть от количественного соотношения *цис*- и *транс*-изомерных звеньев в макромолекуле.

Стереорегулярность цепи имеет огромное значение. Макромолекулы со *стереорегулярной* структурой способны при сближении образовывать упорядоченные области с более плотной упаковкой, т.е. способны кристаллизоваться, тогда как с *атактической* структурой, как правило,

аморфны. Стереорегулярные полимеры обладают лучшим комплексом физико-механических свойств, чем соответствующие атактические полимеры. Стереорегулярные полимеры получают стереоспецифической полимеризацией, а атактические – цепной полимеризацией. В промышленности выпускаются изотактический полипропилен, синдиотактический поливинилхлорид, стереорегулярный бутадиеновый каучук и др.

Конфигурация цепи

Конфигурация цепи определяется количеством участков цепи построенных стереорегулярно, их характером (цис- или транс-, изо- или синдио-), размерами стереорегулярных последовательностей и их взаимным расположением в цепи.

Стереорегулярность цепи характеризуется *степенью стереорегулярности* или *тактичностью*, которая определяется отношением звеньев, входящих в стереорегулярные участки, к общему числу звеньев в цепи.

Последовательности звеньев и блоков могут соединяться с образованием полимеров линейной, разветвленной и трехмерной структуры (сетчатые или сшитые).

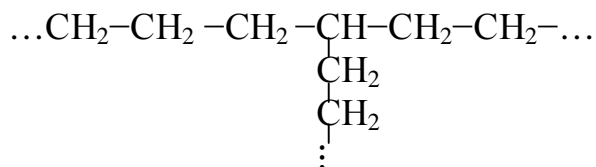
Линейную структуру имеют молекулярные цепи, у которых присоединение мономерных звеньев или блоков идёт в одном направлении.



Линейные макромолекулы представляют длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии (длина в сотни и тысячи раз превышает поперечный размер мономерного звена). Они обладают такими специфическими свойствами, как способностью к образованию волокон и плёнок, а также к большим обратимым, т. н. высокоэластическим деформациям.

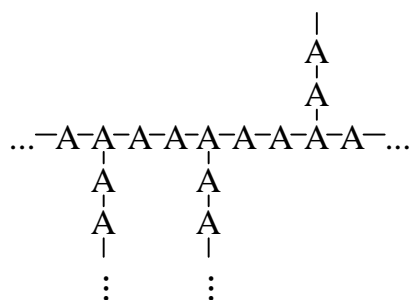
Линейную структуру имеют молекулы целлюлозы, натурального каучука, казеина (белок молока), и синтетические полимеры – полиэтилен (низкого давления), поливинилхлорид, поликапролактан (капрон) и др..

Разветвленные макромолекулы имеют вид длинных цепей (длиной l) с боковыми ответвлениями звеньев того же химического состава, но меньшей длины (l_6). Например, разветвлённый полиэтилен высокого давления:



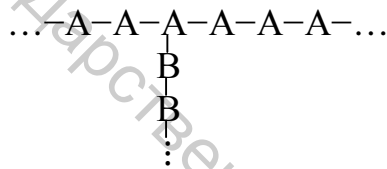
Число, длина и взаимное расположение ответвлений могут меняться в широких пределах, оказывая существенное влияние на свойства полимера. Примером разветвлённых полимеров могут служить амилопектин (разветвлённый компонент крахмала), гликоген и некоторые синтетические каучуки.

В общем виде макромолекулу разветвлённой структуры можно представить схемой

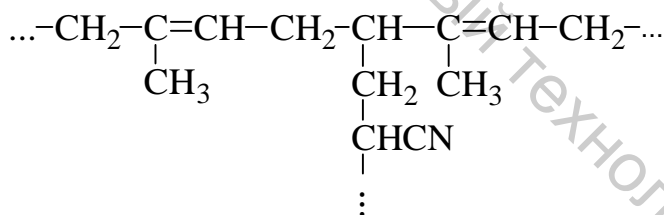


К полимерам с разветвлённой структурой относятся привитые сополимеры.

Полимеры, у которых звенья боковых ответвлений отличаются по химическому составу или строению от звеньев основной цепи, называются *привитыми*.



Например, привитой сополимер натурального каучука и акрилонитрила:



Разветвлённые макромолекулы могут иметь короткие ($l_6 \leq 1$) и длинные ($l_6 \rightarrow 1$) ветвления (рис. 19).

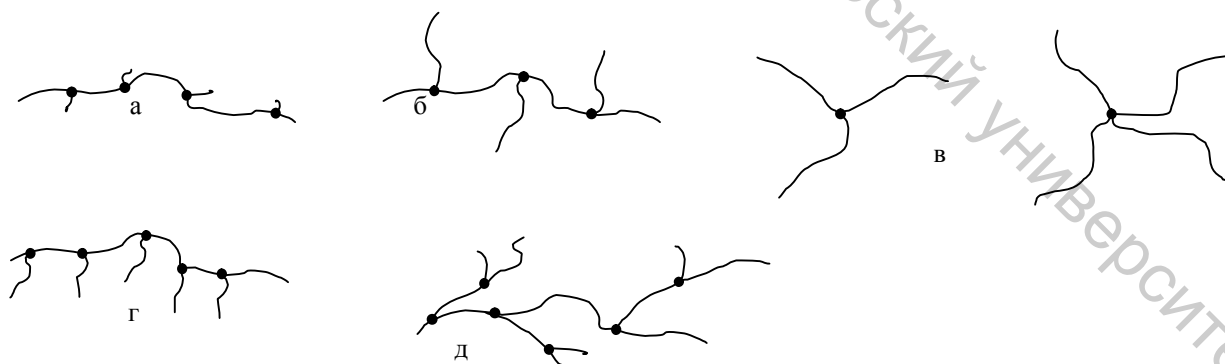


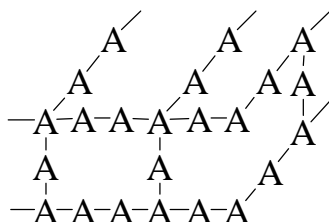
Рис. 19. Схематическое изображение разветвленных полимеров:

а – с короткими боковыми цепями; б – с длинными боковыми цепями; в – регулярные звездообразные трех- и четырехлучевые; г – гребнеобразные; д – статистические

Полимеры с длинными ветвлениями подразделяют на макромолекулы с регулярным расположением ответвлений (звездообразные, гребнеобразные) и статистическим («древовидные»).

Большая степень разветвлённости и наличие коротких и часто расположенных боковых ответвлений снижает межмолекулярные взаимодействия и ухудшает свойства полимера (прочность, теплостойкость и др.).

Сетчатые полимеры (сшитые или трёхмерной структуры) состоят из цепей, которые соединены химическими связями в единую пространственную сетку. В образовании химических связей могут участвовать как отдельные атомы, так и группы атомов.



У пространственного полимера невозможно различить отдельные молекулы, т.к. все атомы его соединены между собой в огромную единую макромолекулу или трёхмерную сетку. Вследствие наличия прочных химических связей в пространственной структуре сетчатые полимеры нерастворимы и неплавки.

Сетчатую структуру имеют резины, эбонит, феноло-, карбамидо-формальдегидные смолы и др. полимеры.

По мере перехода от линейных полимеров к разветвлённым и сетчатым структурам изменяется весь комплекс физико-механических свойств. Их специфические свойства (высокоэластическая деформация, способность образовывать плёнки и волокна) становятся менее выраженными. Полимеры с частой пространственной сеткой такими свойствами не обладают.

8.3. ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИЯ ПОЛИМЕРОВ ОТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру сопровождается увеличением числа повторяющихся составных звеньев и изменением физико-механических свойств (теплостойкость, способность к высокоэластическим деформациям и др.). Соединение, у которого степень полимеризации достигает определённого значения, и комплекс свойств (прочность, температура стеклования) существенно не изменяется с добавлением звеньев, соответствует высокомолекулярному соединению (полимеру).

При одинаковом химическом составе низкомолекулярного соединения и полимера они отличаются своими свойствами.

В полимерах суммарная энергия межмолекулярных связей большая и превышает энергию межмолекулярных связей в низкомолекулярных соединениях. Поэтому полимеры *обладают высокой механической прочностью*, могут существовать только в конденсированном *твёрдом* и *жидком* состоянии. Переход в газообразное состояние невозможен без разрыва макромолекулы, поэтому они *не летучи и не перегоняются*.

Полимеры гораздо *медленнее растворяются*, чем неорганические соединения и их растворению предшествует набухание. Растворы полимеров (даже разбавленные) отличаются от растворов неорганических соединений той же концентрации большей вязкостью. *Вязкие растворы* полимеров при удалении растворителя способны переходить в ориентированное состояние и образовывать плёнки и волокна. Низкомолекулярные соединения при удалении растворителя выпадают в виде кристаллов.

Для некоторых полимеров (эластомеров) характерны *большие обратимые деформации* (700 и более %), которые развиваются и исчезают в течение некоторого времени. Такие деформации называются *высокоэластическими*. Они во много раз превосходят упругую деформацию низкомолекулярных материалов, которая возникает и исчезает мгновенно и не превышает десятых долей процента.

Полимеры отличаются от низкомолекулярных соединений особым *характером химических превращений*. Химические реакции полимеров отличаются от аналогичных реакций низкомолекулярных соединений скоростью и протеканием большого числа побочных реакций. Свойства полимеров могут резко изменяться при добавлении небольших количеств реагента. Так, например, при нагревании каучука с 3% серы происходит образование сшитого полимера (резина), который отличается от каучука механической прочностью, теплостойкостью и морозостойкостью.

8.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время создано огромное число полимеров и материалов на их основе, которые отличаются теми или иными признаками: происхождением, химической структурой, механической прочностью, эластичностью, теплостойкостью, водостойкостью и др. Одновременно в них могут сочетаться несколько свойств: легкость и прозрачность, твердость и эластичность, хорошие теплоизолирующие свойства и т.д. Это затрудняет создание единой классификации высокомолекулярных соединений и в различных областях науки и техники применяют классификации, в основу которых положен тот или иной признак.

Классификация полимеров по происхождению

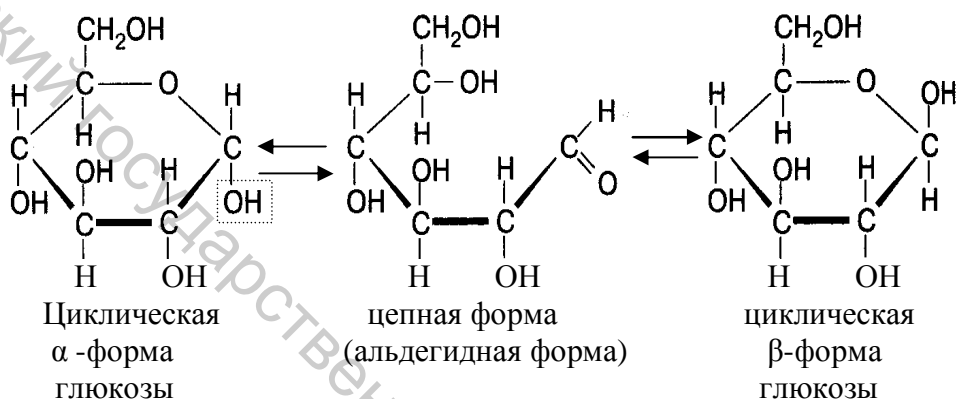
По происхождению полимеры подразделяются на природные, искусственные и синтетические.

Природные полимеры или **биополимеры** – высокомолекулярные соединения, образующиеся под действием ферментов и катализаторов в растительных и животных организмах. К ним относятся полисахариды, натуральный каучук, гуттаперча, белки (шерсти, шелка) нуклеиновые кислоты и др.

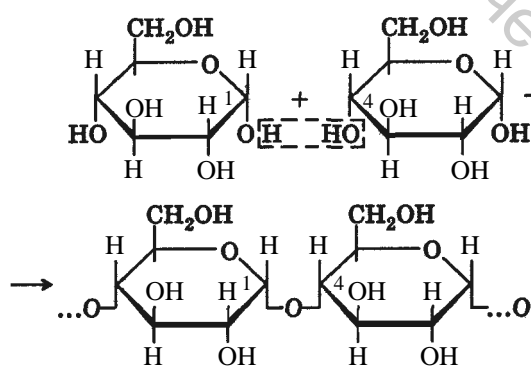
Важнейшими представителями *полисахаридов* являются крахмал и целлюлоза (клетчатка) общей формулы $[C_6H_{10}O_5]_n$. *Крахмал* является главным

запасным питательным веществом растений, *целлюлоза* – главной составной частью оболочек растительных клеток. Их молекулы состоят из повторяющихся звеньев глюкозы.

Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ – моносахарид, в кристаллическом состоянии существует в циклических α - и β - пиранозных формах, которые отличаются положением полуацетального гидроксила OH. При растворении в воде цикл раскрывается с образованием цепной формы, содержащей пять гидроксильных и одну альдегидную группу, которая превращается вновь в α - и β - пиранозные формы. Такой самопроизвольный переход осуществляется до тех пор, пока в растворе не установится равновесие:

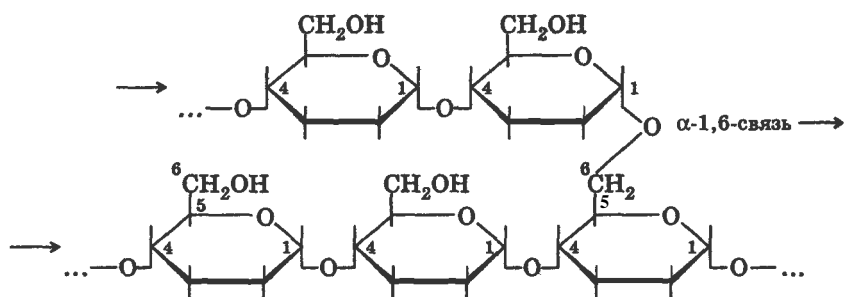


Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: *линейного* (амилозы) и *разветвлённого* (амилопектина). Оба полисахарида образованы α -глюкозой и имеют общую формулу $[C_6H_{10}O_5]_n$. Остатки α -глюкозы в молекулах связаны кислородными мостиками, в образовании которых принимают участие α - полуацетальный (гликозидный) гидроксил в положении 1 и спиртовый гидроксил в положении 4. Такая связь называется α -1,4-гликозидной.



Амилоза (участок молекулы)

В амилозе остатки α -глюкозы соединены 1,4-гликозидными связями, а в амилопектине фрагменты амилозы имеют разветвления, которые образуются за счёт α -1,6-гликозидной связи. Молекулярная масса амилозы достигает 200 тыс., амилопектина – 1 млн.

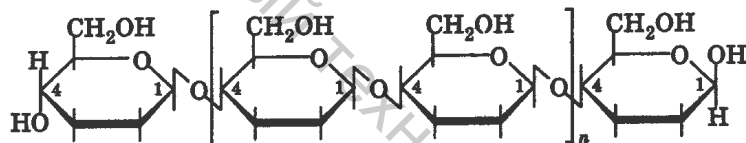


Участок молекулы амилопектина

Крахмал – ценный пищевой продукт. В больших количествах он содержится в зёрнах злаков, картофеле. Это мелкий белый порошок, плохо растворим в воде; в горячей воде частично растворяется и набухает, образуя крахмальный клейстер. Качественной реакцией на крахмал является образование синей окраски при взаимодействии с йодом.

В химической промышленности при гидролизе крахмала получают глюкозу, которая является сырьём для производства этилового спирта, ацетона, глицерина и других продуктов. Применяется крахмал для производства клея, в качестве загустителей красок, для приготовления покрытий.

Молекулы целлюлозы имеют *неразветвлённое* строение и состоят из нескольких сотен до 10 – 14 тысяч остатков β-глюкозы, соединённых 1,4-гликозидной связью, а молекулярная масса достигает 20 млн:



Целлюлоза (клетчатка) β-1,4-гликозидная связь

Целлюлоза входит в состав стенок растительных клеток и древесины высших растений. Наиболее чистая природная целлюлоза (до 96%) – это хлопковое волокно (очищенная вата) и фильтровальная бумага.

Целлюлоза – белый волокнистый материал без запаха и вкуса; нерастворима в спирте, ацетоне и других растворителях; устойчива к действию разбавленных растворов щелочей и минеральных кислот. Она растворяется в концентрированных соляной и в фосфорной кислотах, а также в 72%-й серной кислоте и реактиве Швейцера (раствор соли двухвалентной меди в аммиаке). При длительном нагревании с минеральными кислотами она гидролизует с образованием целлобиозы и глюкозы.

Химические свойства целлюлозы определяются содержанием большого количества гидроксильных групп. В каждом элементарном звене имеется три спиртовых гидроксила, поэтому формулу целлюлозы можно выразить следующим образом $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Целлюлоза, подобно спиртам, при взаимодействии с кислотами, их галогенангидридами и ангидридами даёт простые и сложные эфиры, которые широко используются в промышленности. Из целлюлозы получают бумагу, хлопчатобумажные ткани, её эфиры широко

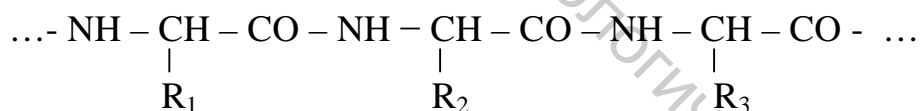
используются в производстве искусственного волокна, кино- и фотоплёнки, пластмасс, взрывчатых веществ и др. (см. искусственные полимеры).

Натуральный каучук представляет собой продукт растительного происхождения, содержащийся в млечном соке (латексе) каучуконосных растений бразильской гевеи, кок-сагыза, тау-сагыза и др. Натуральный каучук состоит из длинных гибких макромолекул, построенных из звеньев *цис*-изопрена, соединённых в положении 1,4 (с.180).

Средняя молекулярная масса натурального каучука составляет от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$. Он хорошо растворяется в ароматических углеводородах, четырёххлористом углероде, бензине, хлороформе, сероуглероде. Натуральный каучук нерастворим в спиртах, ацетоне и феноле; стоек к действию воды, разбавленных кислот и щелочей. Ненасыщенный характер макромолекул обуславливает высокую реакционную способность натурального каучука. Он реагирует с кислородом, озоном, галогенами, водородом, хлористым водородом и другими реагентами. В отсутствие кислорода выдерживает длительное нагревание при 200°C , а при температуре, равной 220°C , начинается его деструкция.

Получают сырой натуральный каучук из латекса путём коагуляции 5%-ной уксусной или муравьиной кислотой, или путём испарения воды из латекса. Всплывшую массу каучука промывают и сушат. Полученный коагулянт вальцуют между рифлёными валками и высушивают. Натуральный каучук используют для получения вулканизованных резин, клеев, для изготовления прорезиненных тканей, тонких резиновых изделий.

Белки представляют собой биополимеры α -аминокислот с очень высокой молекулярной массой (от 5000 до нескольких миллионов).



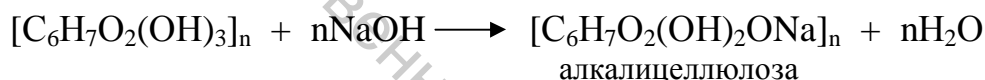
Так как порядок чередования аминокислотных остатков в молекуле белка может быть любым, то число возможных типов белков практически не ограничено. Установленную последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка называют *первичной структурой белка*.

Полипептидная цепочка может существовать в определённой конформации, которая фиксируется за счёт образования водородных связей между пептидными группами, - это *вторичная структура белка*. Кроме того, вся молекула может принимать в пространстве определённую форму, которая закрепляется за счёт различных типов взаимодействий, например образования дисульфидных мостиков - S - S - между атомами серы, входящими в остаток одной из аминокислот - цистеина. Такую форму белковой молекулы называют *третичной структурой*. Поскольку фиксация этих высших структур достигается за счёт слабых взаимодействий, то они легко разрушаются при нагревании. Утрата биохимических свойств белка при нагревании вследствие разрушения третичной или вторичной структуры называется *денатурацией*.

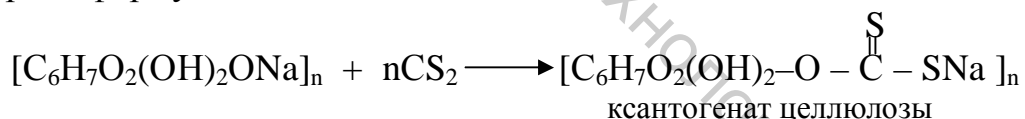
По форме макромолекул белки подразделяются на фибриллярные (волокнистые) и глобулярные. *Фибриллярные* белки имеют нитевидную форму макромолекул. К ним относят фиброин шёлка, кератин шерсти, коллаген и др. *Глобулярные* белки имеют округлую форму макромолекул. Это белки крови: альбумины, глобулины и др.

Белковые вещества находят широкое применение. Они являются важнейшей составной частью продуктов питания, поэтому в основном применяются в производстве продовольственных товаров. В текстильной промышленности используют шерсть и шёлк, в кожевенной промышленности из шкуры животных вырабатывают кожу. Из отходов мясной и кожевенной промышленности (костей, сухожилий отходов от кожи) получают животный клей, столярный клей и желатину, которую используют в кондитерском производстве, в кулинарии.

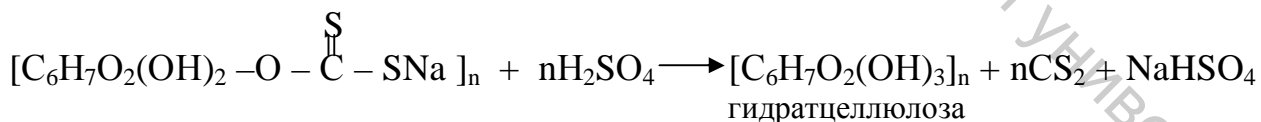
Искусственные полимеры получают из природных полимеров путем их химической обработки. Большое значение имеют искусственные полимеры на основе целлюлозы. Обработка целлюлозы концентрированным раствором щёлочи (мерсеризация целлюлозы) даёт *щелочную целлюлозу* (алкалицеллюлозу):



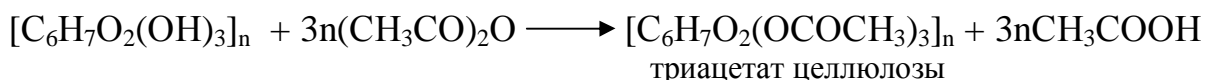
Она используется в качестве промежуточного продукта при получении простых эфиров целлюлозы и для производства *ксантогената целлюлозы*, из которого формируют вискозное волокно:



Раствор ксантогената целлюлозы продавливают через фильеру (насадка с мелкими отверстиями) в ванну с водным раствором серной кислоты, под действием которой происходит регенерация целлюлозы из раствора в виде тонких нитей:

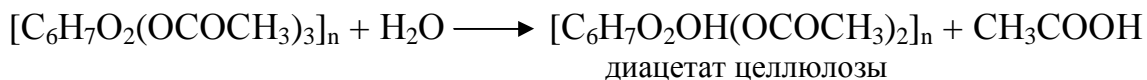


Сложные эфиры целлюлозы образуются при действии на целлюлозу минеральных и органических кислот, ангидридов или галоидангидридов кислот. Например, *ацетаты целлюлозы* можно получить при взаимодействии целлюлозы с ангидридом уксусной кислоты в кислой среде:



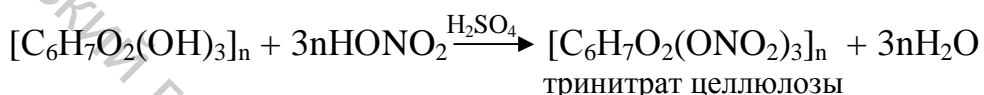
Образующийся триацетат целлюлозы растворяется в ограниченном числе растворителей (галоалкиленах, в диметилсульфоксиде). Для увеличения

растворимости его подвергают частичному гидролизу в кислой или щелочной среде. Раствор диацетата целлюлозы в ацетоне и спирте применяют для формования ацетатного волокна.



Триацетат целлюлозы негорючий, прочный и водостойкий полимер, применяются в производстве ацетатного волокна, пластмасс, негорючей киноплёнки, специальных лаков (по дереву, металлу, бумаге и ткани).

При действии на целлюлозу смеси концентрированных азотной и серной кислот получают *нитраты целлюлозы* (азотнокислые эфиры целлюлозы):

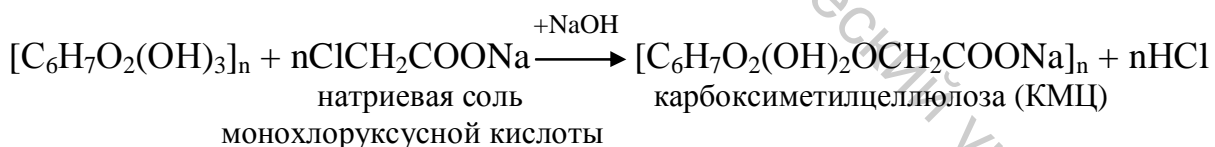
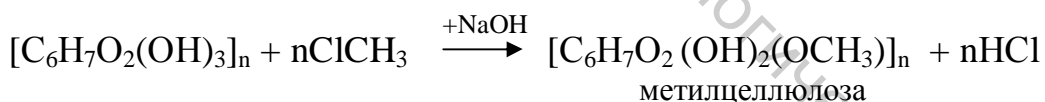


В зависимости от числа гидроксигрупп, вступающих в реакцию этерификации, образуются различные эфиры: моно-, ди- и тринитраты целлюлозы. Смесь моно- и динитрата целлюлозы называется *коллоксилин*, тринитрат целлюлозы - *пироксилин*.

Нитраты целлюлозы используют в производстве взрывчатых веществ, нитролаков, нитрокрасок и эмалей, для изготовления линолеума.

При растворении коллоксилина в смеси спирта с камфорой и последующем удалении спирта образуется эластичная масса – целлулоид (первая синтетическая пластмасса).

Широко используются в промышленности *простые эфиры* целлюлозы. Их получают действием на целлюлозу галогензамещённых органических веществ в щелочной среде:



Простые эфиры целлюлозы используются для производства лаков и эмалей, которые отличаются от нитролаков большей механической и химической стойкостью. Метилцеллюлоза применяется в качестве клея, как загуститель эмульсионных красок. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является поверхностно-активным веществом, применяется для повышения моющего действия веществ, как стабилизатор и клей для обоев.

Синтетические полимеры представляют собой продукты, полученные из мономеров путем их полимеризации или поликонденсации. Это самый многочисленный класс полимеров. Среди них наиболее широкое применение получили карбоцепные и гетероцепные органические полимеры.

Классификация карбоцепных органических полимеров

Карбоцепные органические полимеры подразделяются на классы в соответствии с классификацией принятой в органической химии.

Важнейшие классы карбоцепных полимеров представлены в таблице 9.

Таблица 9

Классы карбоцепных полимеров и их мономеры

Полимер	Строение звена	Название мономера	Формула мономера
Полимерные предельные углеводороды			
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
Полимерные непредельные углеводороды			
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Изопрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Галогидсодержащие полимеры			
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Полихлоропрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Хлоропрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полимерные спирты и их производные			
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-	-
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	Винилацетат	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
Поливиниловые простые эфиры	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-$	Виниловые простые эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}}$
Полимерные альдегиды и кетоны			
Полиакролеин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}-$	Акролеин	$\text{CH}_2=\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}$
Полиметилвинилкетон	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}}-$	Метилвинилкетон	$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}}$

Полимерные кислоты и их производные			
Полиакриловая кислота	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Акриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Полиметилакриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Метакриловая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Полиэфиры акриловой кислоты (полиакрилаты)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Акрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
Полиэфиры метакриловой кислоты (полиметакрилаты)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Метакрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
Полиакриламид	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	Акриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
Полимерные ароматические соединения			
Полифенилены			
Замещенные полифенилены			
Полиметилфенилены			

Классификация гетероцепных органических полимеров

Органические гетероцепные полимеры делят на классы в зависимости от природы функциональной группы, повторяющейся в главной цепи. Различают кислород-, азот-, серусодержащие соединения и др. Они могут быть алифатическими или ароматическими в зависимости от характера радикала, находящегося между функциональными группами. Название класса гетероцепных полимеров складывается из названия функциональной группы и приставки - поли, например: полиэфир, полиамид, полиуретан и т.д.

Важнейшие классы гетероцепных полимеров представлены в таблице 10.

Таблица 10

Классификация гетероцепных полимеров

Полимер	Строение цепи полимера (Функциональные гркппы)
Кислородсодержащие полимеры	
Простые полиэфиры	$\dots-R_1-O-R_2-\dots$, где R – углеводородные фрагменты
Сложные полиэфиры	$\dots-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} R_1-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} O-R_2-O-\dots$
Поликарбонаты	$\dots-R-O-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} O-\dots$
Полиацетали	$\dots-CH_2-\begin{array}{c} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ \\ R \end{array}-CH_2-CH-\dots$
Эпоксидные полимеры	$\dots-CH_2-\begin{array}{c} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}-CH_2-\dots$
Азотсодержащие полимеры	
Полиамиды	$\dots-NH-R_1-NH-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} R_2-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} \dots$
Полиуретаны	$\dots-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} NH-R_1-NH-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} O-R_2-O-\dots$

Поликарбамиды (полимочевины)	$\dots-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_1-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_2-\text{NH}-\dots$
Серусодержащие полимеры	
Полисульфиды	$\dots-\text{R}-\text{S}_x-$, где $x=1,2,4$
Полисульфоны	$\dots-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\dots$
Элементоорганические полимеры	
Кремнийорганические	
Полисилоксаны	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \dots-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\dots \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
Полимерные эфиры ортокремневой кислоты	$\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \dots-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\dots \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array}$
Титаноорганические	
	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \dots-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\dots \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
Оловоорганические	
	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \dots-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\dots \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$

Классификация полимеров по их поведению при нагревании

Синтетические полимеры и материалы по поведению при нагревании делят на *термопласты* (термопластичные) и *терморектопласты* (терморективные).

Термопластами или *термопластичными* называют полимеры и материалы, свойства и строение которых при нагревании меняются обратимо: размягчаясь при нагревании, они вновь затвердевают при охлаждении. Их макромолекулы имеют *линейное*, иногда *разветвленное строение* и по отношению друг к другу инертны, т.е. не вступают в химическое взаимодействие. К термопластам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиакрилаты, поликапроамид, эфиры целлюлозы и др. Способность термопластов при нагревании размягчаться, а при охлаждении отвердевать используется при их переработке в изделия. Под действием температуры и давления придаётся форма полимерному материалу, а при охлаждении ниже температуры размягчения полимера происходит отвердевание и приданная форма сохраняется.

Полимеры (или композиции на их основе), которые при нагревании приобретают *пространственную структуру*, необратимо теряя способность плавиться и растворяться, называются *терморективными* или *терморектопластами*. Типичными терморектопластами являются феноло- и карбамидоформальдегидные смолы, глифталевые, эпоксидные, полиуретановые смолы и др. Их получают в *виде смол*, реакцию прекращают на промежуточной стадии, а завершение процесса синтеза и отверждение идет уже в форме, где получают изделие.

Принадлежность полимера к тому или иному типу позволяет в первую очередь выбрать метод и условия переработки полимера в изделия, а также установить возможность применения изделия в тех или иных условиях.

Термопластические полимеры имеют меньшее промышленное значение, чем терморективные. Это связано с тем, что при длительных статических нагрузках и при повышении температуры они размягчаются, теряют форму и прочность.

Классификация полимеров по величине молекулярной когезии

Когезия – сцепление между молекулами, атомами и ионами в объёме данного тела. Когезия обусловлена силами межмолекулярного притяжения различной природы и характеризует когезионную прочность материала. Энергия, необходимая для удаления атомов или молекул на бесконечно большое расстояние друг от друга, называется *молекулярной когезией*.

По величине молекулярной когезии полимеры подразделяются на каучукоподобные или эластомеры, пластики и волокнообразующие.

Каучукоподобные или *эластомеры* характеризуются низкими значениями молекулярной когезии (4-8 кДж/моль). Их макромолекулы имеют линейное

строение, расположены разупорядоченно, между ними действуют слабые силы межмолекулярного взаимодействия, которые не препятствуют одному участку цепи переместиться относительно другого. Этим объясняется их мягкость и высокая эластичность. Под действием внешней силы каучук может растягиваться на 700%, это в 8 раз превышает его первоначальную длину. К эластомерам или каучукоподобным относятся натуральный и синтетические каучуки и резины на их основе, полиизобутилен, хлорированный полиэтилен и др. Их используют для производства автомобильных и авиационных шин; изделий народного потребления – резиновой обуви, медицинских, санитарно-гигиенических и спортивных изделий; герметизирующих составов (пасты, замазки, клеи); электроизоляционные изделия и др.

Пластики или *пластические массы* – твёрдые полимерные материалы, характеризующиеся средними значениями молекулярной когезии (8-20 кДж/моль). В пластиках молекулы расположены более упорядоченно, чем у каучуков, между ними действуют большие силы межмолекулярного взаимодействия, которые препятствуют перемещению участков цепи относительно друг друга. Этим объясняется твёрдость пластиков и низкая деформируемость. Пластики обладают высокой прочностью (от 50 до 2000 кг/см²) и относительным удлинением в момент разрыва не более 100%. Большинство пластиков кроме полимера содержат другие компоненты (пластификаторы, наполнители, красители и др. добавки), их называют пластическими массами или композитами. Пластики применяются в качестве конструкционного материала для производства различных технических изделий и бытовых предметов.

Волокнообразующие полимеры характеризуются высокими значениями молекулярной когезии (более 20 кДж/моль). Основными свойствами волокнообразующих полимеров является высокая упорядоченность в расположении молекул, которая достигается при формировании волокна с последующей вытяжкой образующейся нити. Высокая степень ориентации молекул в направлении вытяжки уменьшает расстояния между молекулами и увеличивает межмолекулярные взаимодействия. Благодаря этому волокнообразующие полимеры обладают высокой прочностью и теплостойкостью. Они способны выдерживать высокие напряжения при растяжении, не подвергаясь при этом большим деформациям. Малые поперечные размеры (толщина) обеспечивают высокую прочность при изгибающих воздействиях, превосходящих во много раз устойчивость монолитных материалов.

К волокнообразующим полимерам относятся линейные полимеры с высокой молекулярной массой (от 15 000 – 800 000) и гибкими цепями. Такие полимеры получают поликонденсацией, например, полиамиды, полиэферы, полиуретаны. Для формирования волокна используют линейные стереорегулярные полимеры, полученные полимеризацией, например, изотактический полипропилен, полиакрилонитрил и др.

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции синтеза высокомолекулярных соединений по механизму формирования цепи макромолекулы можно разделить на две группы. К первой группе относятся реакции, которые подчиняются механизму цепных реакций, а ко второй группе – ступенчатому механизму.

Цепными называются такие реакции, в которых молекулы мономера присоединяются к активному центру. *Активными центрами* в цепных реакциях являются неустойчивые, короткоживущие частицы, обладающие высокой реакционной способностью (свободные радикалы или ионы). Каждая из таких частиц способна присоединять молекулы мономера, причём после каждого акта присоединения активный центр переходит на вновь присоединившееся звено. По цепному механизму протекают реакции *радикальной* и *ионной* (катионная и анионная) *полимеризации*.

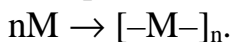
Ступенчатый механизм заключается в том, что формирование цепи происходит в результате взаимодействия функциональных групп мономеров с образованием устойчивых промежуточных продуктов (димеров, тримеров, тетрамеров и т.д.), способных к дальнейшему присоединению, т.к. на концах содержат те же реакционно-способные функциональные группы.

По ступенчатому механизму протекают реакции: *присоединения, раскрытия циклов, амидирования и др.* Огромное количество реакций между функциональными группами органических соединений сопровождаются выделением низкомолекулярных соединений, их называют *поликонденсацией*.

9.1. Цепная полимеризация

Полимеризацией называется процесс соединения большого числа молекул мономера, протекающий за счет разрыва кратных связей или неустойчивых циклов и не сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ.

В общем виде реакцию полимеризации можно выразить схемой:



Элементный состав полимера соответствует составу мономера.

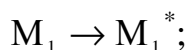
Основными закономерностями реакций цепной полимеризации являются:

- в полимеризацию вступают мономеры винилового ($CH_2=CHX$) и диенового ряда ($CH_2=CH-CH=CH_2$);
- химический состав мономерного звена идентичен молекуле мономера:
 $CH_2=CHX \rightarrow -\underset{\text{X}}{CH_2}-CH-$ (звено мономера винилового ряда),
- $CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow -CH_2-CH=CH-CH_2-$ (звено мономера диенового ряда);
- мономерные звенья соединяются друг с другом σ - связями;

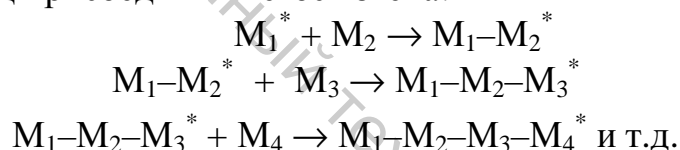
- процесс необратимый, реакция продолжается до тех пор, пока концевое звено не утратит своей активности, или до полного исчерпания мономера;
- продукт реакции полидисперсен, так как образующиеся макромолекулы имеют различную длину;
- в полимеризацию могут вступать молекулы одного мономера, такую полимеризацию называют *гомополимеризацией*. Если в реакцию вступают разные мономеры (два и более), то полимеризацию называют *сополимеризацией* или (гетерополимеризацией);
- механизм присоединения мономеров друг к другу протекает по закону цепных реакций.

Согласно теории цепных реакций, созданной Н.Н.Семеновым, цепная полимеризация состоит из трех основных стадий:

1) *иницирование молекул мономера*. Иницирование заключается в превращении какой-то части молекул мономера в активные центры:

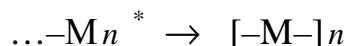


2) *рост цепи*. Происходит быстрое присоединение молекул мономера к активным центрам, причём после каждого акта присоединения активный центр переходит на конец присоединившегося звена:



Последовательность элементарных реакций в таком процессе называется *кинетической цепью*. Длина кинетической цепи равна числу молекул мономера присоединившихся к *одному активному центру*;

3) *обрыв цепи*. На этой стадии происходит прекращение роста цепи, образуется материальная цепь, не способная к дальнейшему присоединению молекул мономера:



Как и всякая химическая реакция, полимеризация протекает с разрывом одних валентных связей и с возникновением новых. В зависимости от условий реакции и природы мономера *разрыв π -связи* в молекуле мономера, может происходить *гомолитически* (равноценно), что приводит к возникновению свободных *радикалов*, и *гетеролитически* (неравноценно) – с образованием ионов. В зависимости от природы образующихся активных центров, различают *радикальную* полимеризацию, где функцию активных центров выполняют свободные радикалы (частица с неспаренным электроном), и *ионную* полимеризацию, которая по знаку образующегося иона делится на катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию.

Каждая группа реакций характеризуется присущими только ей закономерностями.

Разложение инициатора приводит к одновременному образованию большого количества свободных радикалов, каждый из которых может инициировать одну молекулу мономера и продолжать её рост. Поэтому в системе в любой момент времени существует определённое количество растущих цепей.

Радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора, не все иницируют реакцию. Часть из них, сталкиваясь друг с другом, дезактивируется. Отношение количества радикалов, присоединившихся к молекулам мономера, к общему количеству образовавшихся радикалов называется *эффективностью инициирования*. Количество применяемого при полимеризации инициатора обычно невелико и колеблется в пределах от 0,1 до 1% от массы мономера.

Рост цепи

Стадия роста цепи состоит в последовательном присоединении молекул мономера к свободному радикалу и превращении растущей цепи после каждого акта присоединения снова в свободный радикал. Реакция взаимодействия активного свободнорадикального центра с молекулой мономера происходит аналогично, гомолитически разрывается π -связь в молекуле мономера и образуется новая σ -связь между мономерными звеньями, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера, поэтому такая растущая цепь сама становится *макрорадикалом* и реакционная способность ее не изменяется. Например:



Энергия активации реакции роста цепи меньше энергии активации разложения инициатора и составляет 20–40 кДж/моль. Поэтому рост цепи протекает с большой скоростью, что способствует быстрому увеличению молекулярной массы макрорадикала.

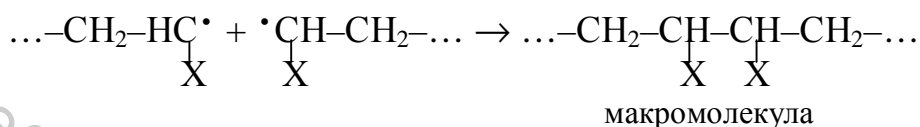
Обрыв цепи

Конец роста цепи связан с исчезновением неспаренного электрона у последнего звена и прекращением дальнейшего присоединения мономерных звеньев.

Различают *кинетический обрыв*, приводящий к гибели всех активных центров, и *реакции ограничения роста цепи*, когда активные центры полностью не исчезают.

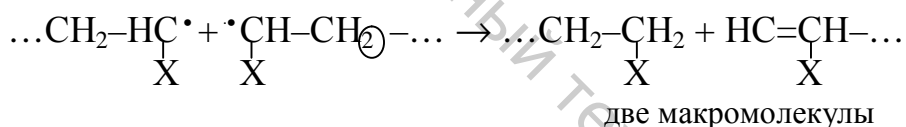
Кинетический обрыв, как правило, является результатом взаимодействия радикалов при их столкновении, и осуществляется: рекомбинацией, диспропорционированием, при помощи радикалов неизрасходованного инициатора и ингибиторов.

Рекомбинация заключается во взаимном насыщении двух одинаковых или различных макрорадикалов:

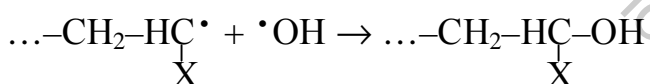


Энергия активации реакции рекомбинации близка к нулю и может произойти на любой стадии роста цепи, что приводит к образованию молекул разной молекулярной массы (полидисперсности). В результате реакций рекомбинации образуются молекулы большой молекулярной массы, но при этом нарушается регулярность цепи.

Диспропорционирование осуществляется за счет передачи протона от одного макрорадикала к другому при их столкновении. Энергия активации этой реакции несколько больше, чем при рекомбинации и составляет 10–20 кДж/моль. В результате образуются две макромолекулы, одна из которых на конце имеет кратную связь, но при этом не нарушается регулярность цепи:

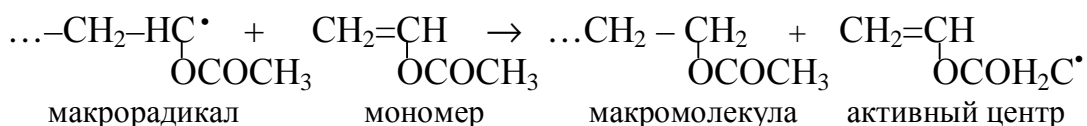


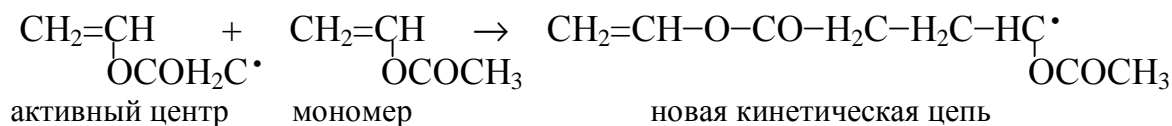
Обрыв цепи может произойти при столкновении макрорадикала с *инициатором*, который не вступил в реакцию:



Ограничение роста цепи осуществляется с помощью реакций передачи цепи. Их сущность состоит в том, что растущий макрорадикал отрывает атом или группу атомов от каких-либо молекул, присутствующих в реакционной системе (передатчиков цепи). В результате макрорадикалы превращаются в валентнонасыщенные молекулы, а из молекул передатчиков образуются новые радикалы, способные начать рост новой кинетической цепи. Реакции передачи цепи могут осуществляться различными способами.

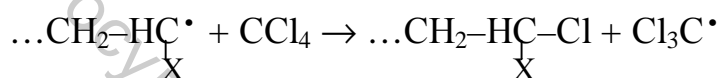
1. Передача цепи через молекулу полимеризующегося мономера. Макрорадикал, вместо того чтобы присоединиться по месту двойной связи молекулы мономера, отрывает от него атом с неспаренным электроном, насыщая свою свободную валентность, и превращает молекулу мономера в активный центр. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой кинетической цепи:



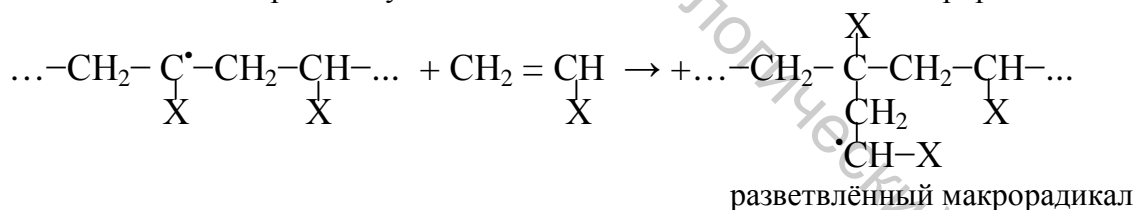
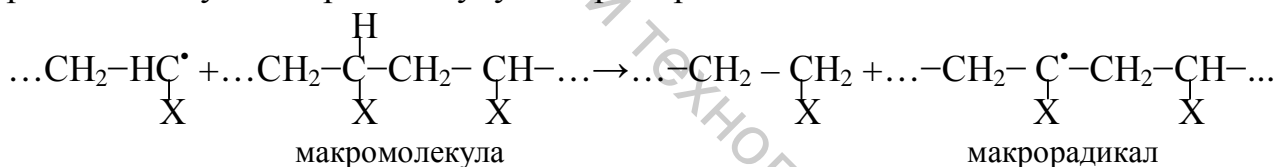


2. *Передача цепи через молекулу растворителя.* Взаимодействие растущего радикала с молекулой растворителя приводит к прекращению роста цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Это явление широко используется при синтезе полимеров для регулирования их молекулярной массы. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называются *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют четыреххлористый углерод, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Например



3. *Передача цепи через полимерные молекулы.* Передача цепи может осуществляться через полимерные молекулы, успевшие уже образоваться в реакционной системе. Растущий радикал насыщает свою валентность путем отрыва атома водорода от полимерной молекулы, превращая ее в макрорадикал, который присоединяет молекулы мономера, образуя в итоге разветвленную макромолекулу. Например



Таким образом, передача цепи через полимер служит одним из способов возникновения разветвлений в полимерных цепях.

Ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и входят лишь в непрочные соединения, регенерируясь в конце реакции. Ионная полимеризация, как и всякий цепной процесс, протекает через три стадии: иницирование, рост и обрыв цепи.

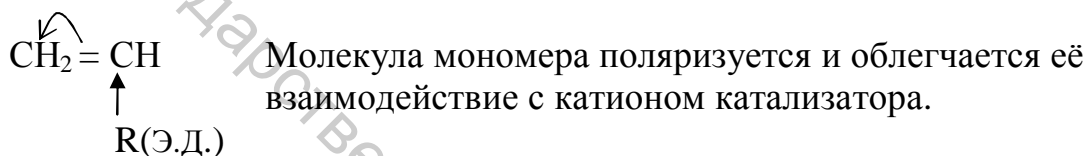
На стадии иницирования под влиянием ионов катализатора происходит гетеролитический разрыв связи и превращение молекулы мономера в ион (активный центр). В зависимости от знака заряда, образующегося у

трёхвалентного атома углерода молекулы мономера, различают *катионную* и *анионную* полимеризацию. При катионной полимеризации молекула мономера превращается в *карбокатион*, содержащий трёхвалентный атом углерода с положительным зарядом, при анионной полимеризации - *карбанион* с отрицательным зарядом, которые затем передаются по цепи.

Закономерности ионной полимеризации в каждом случае имеют свои особенности, которые зависят от природы мономера, катализатора и среды. Поэтому механизм этих процессов будет рассмотрен в общих чертах.

Катионная (карбониевая) полимеризация

В катионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и алкадиенового ряда, содержащие *электронодонорные заместители* у атома углерода при двойной связи, и вызывающие смещение электронов π -связи в сторону метиленовой группы.



Этим методом полимеризуются изобутилен, стирол, α -метилстирол, а также мономеры, содержащие гетероатомы: формальдегид, пропиленоксид, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

Катализаторами катионной полимеризации служат соединения кислотного характера, являющиеся донорами протонов. Это протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HCl , HBr и др.) и галогениды металлов (катализаторы Фриделя-Крафтса): BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZnCl_2 и др.

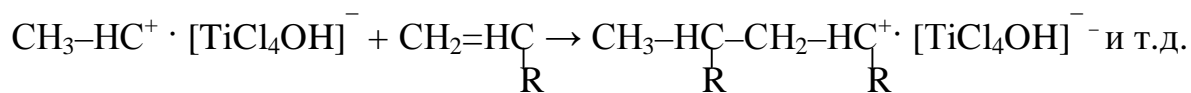
Катализаторы Фриделя-Крафтса используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы. Эти катализаторы требуют присутствия сокатализатора, который действует как донор протона. Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, галогеноводороды, спирты и др.).

Образование активного центра под действием катализатора Фриделя-Крафтса протекает по схеме:



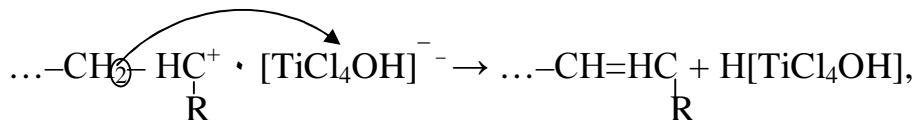
Активный центр при катионной полимеризации состоит из иона карбония и комплексного противоиона (ионная пара).

Рост цепи происходит путём последовательного присоединения молекул мономера к иону карбония с передачей положительного заряда на конец цепи:

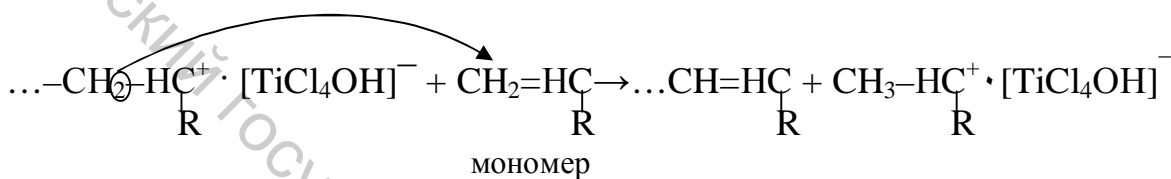


Обрыв цепи может происходить различными путями:

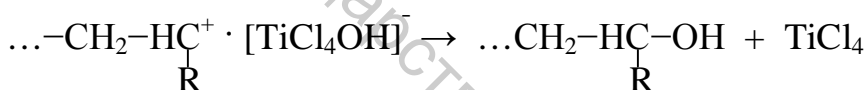
- передача цепи от растущего иона карбония противоиону с регенерацией каталитического комплекса:



- перенос протона от растущего иона карбония к молекуле мономера:



- перестройка ионной пары:



Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от типа реакционной системы (природы катализатора, растворителя, мономера). Высокие значения скорости достигаются при малых концентрациях катализатора (10^{-3} – 10^{-5} моль/моль мономера) и низкой температуре.

Анионная (карбанионная) полимеризация

В анионную полимеризацию вступают *мономеры* винилового и алкадиенового ряда, содержащие *электроноакцепторные заместители*, которые поляризуют двойную связь, стабилизируя образующиеся анионы:



Этим способом полимеризуются винилхлорид, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, хлоропрен, бутадиеи, стирол и др. Мономеры с электронодонорными заместителями полимеризуются этим методом значительно труднее или вообще не полимеризуются.

Для иницирования анионной полимеризации применяют *основные катализаторы*, являющиеся донорами электронов: щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их алкилы (R–Me); алкоголяты (R–OMe); гидриды металлов (LiH, NaH); амиды (KNH₂, NaNH₂); основания (NaOH, KOH).

Анионная полимеризация включает также три стадии: иницирование, рост, обрыв и передачу цепи.

Иницирование может происходить за счёт присоединения к молекуле мономера молекулы инициатора, свободного аниона или в результате переноса электрона на мономер с металла.

Подобные реакции рекомбинации происходят при относительно низкой температуре и в неполярной среде.

Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам дианиона, пока не завершится процесс. Активность таких полимеров может сохраняться длительное время и при добавлении новой порции мономера полимеризация продолжается и молекулярная масса возрастает (образуются живые цепи). Безобрывность такой полимеризации объясняется высокой устойчивостью дианиона, обладающего в то же время высокой активностью и способностью инициировать полимеризацию. Полимеризация на «живых» цепях используется для получения *блок-сополимеров*.

Ионно-координационная полимеризация

Ионно-координационная полимеризация или стереоспецифическая часто относится к ионному типу, так как вызывается катализаторами, которые представляют собой комплексы металлоорганических соединений с солями переходных металлов. Такие катализаторы были открыты в 1954г. и известны как катализаторы Циглера-Натта. Чаще всего в промышленности используют алюминийалкилы (триэтилалюминия) с галогенидами титана ($TiCl_4$ или $TiCl_3$).

В зависимости от строения мономеров и их ориентации по отношению к растущей цепи в момент присоединения к ней возможно образование различных стереоизомерных полимеров. Так же, как у низкомолекулярных соединений, для появления стереоизомеров цепь макромолекулы должна содержать двойные связи, соединяющие атомы с различными заместителями (*цис-транс*-изомерия), или асимметрические атомы углерода или других элементов (оптическая изомерия).

При полимеризации алкадиенов и α -замещённых мономеров винилового ряда (пропилена, стирола и др.) на катализаторах Циглера-Натта образуются стереорегулярные полимеры различной пространственной конфигурации. Поэтому их часто называют *стереоспецифическими катализаторами*, а полимеризацию – *стереоспецифической*.

Так, например, при полимеризации бутадиена присоединение молекул может происходить в 1,2- или в 1,4-положении, а также возможно одновременное присоединение одной молекулы в 1,2-, а другой – в 1,4-положение. При полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта присоединение мономеров осуществляется только в 1,4-положение и в каждом элементарном звене создаётся *цис*-конфигурация, что позволяет синтезировать стереорегулярный (пространственно упорядоченный) полибутадиен. Этот полимер по некоторым показателям мало отличается от натурального каучука, а по стойкости к старению даже превосходит его. Катализаторы Циглера–Натта применяются для синтеза изотактического полипропилена, изотактического полистирола, 1,4-*цис*-полиизопрена, который служит синтетическим заменителем натурального каучука, и др. полимеров.

В состав одной и той же макромолекулы иногда входят блоки отличающиеся друг от друга по характеру стереорегулярности. Такие *стереоблочные полимеры* могут содержать блоки левой и правой спирали, атактические и изотактические блоки и т.д. В зависимости от того, является полимер изотактическим, стереоблочным или атактическим, форма макромолекулы будет различной, что отражается на их физических свойствах.

Сополимеризация

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или нескольких по природе мономеров с образованием макромолекул (сополимеров), содержащих в основной цепи звенья различных исходных мономеров. Физико-механические свойства сополимеров в основном определяются природой, относительным количеством и расположением мономерных звеньев вдоль цепи. Соответствующим подбором исходных мономеров полимерам можно придать определённые свойства: увеличить или уменьшить эластичность, повысить или понизить температуру плавления, изменить термостойкость, растворимость и т.д. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СКН), который обладает высокой стойкостью к маслам и бензинам. Сополимеризацией акрилонитрила и винилхлорида получен сополимер, который хорошо растворим в ацетоне, тогда как полиакрилонитрил и поливинилхлорид растворимы только в высококипящих или малодоступных растворителях.

Процесс сополимеризации может протекать по радикальному и ионному механизму. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации.

Способы проведения полимеризации

Цепная полимеризация может осуществляться различными способами. На практике наиболее широкое распространение получили: полимеризация в массе (блочная полимеризация), полимеризация в растворе, гетерофазная полимеризация и полимеризация в твёрдой фазе.

Полимеризация в массе или *блочная* полимеризация проводится в *жидких мономерах* в присутствии растворённых в них инициаторов или катализаторов. По мере полимеризации вязкость системы постепенно увеличивается и при полном превращении мономера в полимер образуется сплошная масса (блок) твёрдого полимера. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещённых в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы,

стержня и т.д. Непрерывная полимеризация по блочному способу проводится с использованием каскада аппаратов. Мономер, проходя через аппараты, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении прохождения мономера. В последнюю зону поступает готовый полимер, там он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые затем нарезаются на гранулы. Полимеризацию в массе целесообразно применять в тех случаях, когда полученный блок используется без какой-либо дополнительной обработки. Блочная полимеризация отличается чистотой получаемого продукта и простотой реализации. Недостатком этого способа является необходимость быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции, иначе в образующемся блоке могут возникнуть пузырьки воздуха, включения мономера и другие дефекты. Этим способом производят прозрачное листовое органическое стекло из полиметилметакрилата.

Полимеризация в растворе осуществляется в *среде, растворяющей* либо *мономер и полимер*, либо только мономер. В первом случае продукт реакции является раствором полимера в растворителе, который используют в виде лака, или полимер отделяют от растворителя осаждением либо испарением растворителя. По второму способу полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется только мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твёрдом виде, и его отделяют фильтрованием. При полимеризации в растворе легче регулировать температуру реакции, однако, при этом снижается молекулярная масса полимера, так как растворитель участвует в реакциях обрыва цепи.

Гетерофазная полимеризация реализуется в гетерогенных системах, когда процесс может протекать одновременно в каждой фазе, а также на границе раздела фаз.

Гетерофазная полимеризация может быть: а) эмульсионной или латексной; б) суспензионной, гранульной или бисерной.

В качестве дисперсионной среды в обоих случаях используют воду. Для стабилизации дисперсии мономера (и полимера) вводят различные эмульгирующие и суспензирующие добавки.

При *эмульсионной полимеризации* мономер перемешивается с водой, практически не растворяющей ни мономер, ни полимер. В систему вводят растворимый в воде инициатор, и для стабилизации эмульсии добавляют эмульгаторы (мыла, соли высших жирных кислот, соли органических сульфокислот и другие поверхностно-активные вещества). При высоких концентрациях молекулы мыла образуют агрегаты или мицеллы. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остаётся в системе в виде капель, стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в 10^8 раз больше числа капель мономера. Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы коллоидного размера, окружённые слоем эмульгатора. Полученную белую молочного вида эмульсию называют латексом. Действие эмульгаторов заключается в понижении поверхностного натяжения на границе фаз мономер – вода, и способствует

повышению устойчивости полученной эмульсии в процессе полимеризации. Латексы используют в качестве клея, как водорастворимые эмульсионные краски, для получения искусственной кожи, либо выделяют полимер из латекса в виде порошка путём высушивания, вымораживания или разрушением его электролитом.

Эмульсионная полимеризация является наиболее распространённым способом получения полимеров. Таким способом получают поливинилхлорид, полибутадиен, полихлоропрен, поливинилацетат, полиакрилаты и полиметакрилаты. Полимеризация в эмульсии протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой.

При полимеризации в суспензии капельки мономера стабилизируют водорастворимыми высокомолекулярными соединениями (желатин, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза) или твёрдыми порошками (тальк, глина, оксид магния и др.). Для полимеризации используют инициаторы растворимые в мономере. Полимеризация осуществляется в капле, и образующийся полимер имеет форму гранул. Поэтому этот вид полимеризации называется гранульной. Полимер отделяют от воды фильтрованием, промывают и сушат. В таком виде полимер можно использовать для изготовления изделий литьём под давлением, либо путём растворения в подходящем растворителе применять для получения клея и различных покрытий.

Полимеризацию в суспензии используют для получения полистирольных гранул, которые идут на получение пенополистирола, и гранул поливинилацетата, которые используются для получения поливинилового спирта.

Полимеризация в твёрдой фазе протекает обычно при физическом иницировании процесса вблизи температуры плавления кристаллического мономера. Часто скорость полимеризации приближается к скорости взрыва.

9.2. Важнейшие карбоцепные полимеры

К важнейшим карбоцепным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол. Это крупнотоннажные полимеры, объём их производства в настоящее время составляет соответственно 25, 20, и 15% от общего объёма производства полимерных материалов.

Полиэтилен (ПЭ) $[-CH_2-CH_2-]_n$. Это один из наиболее распространённых и дешёвых термопластов, промышленное производство которого было начато в 1933г в Англии путём полимеризации этилена.

Полиэтилен – карбоцепный полимер белого цвета, без цвета и запаха, физиологически безвреден, на ощупь напоминает парафин, эластичен, воспламеняется, температура размягчения $110-135^{\circ}C$. Его звенья неполярны, обладает высокими диэлектрическими свойствами и имеет плохую теплопроводность. Может эксплуатироваться при температурах от -70 до $+60^{\circ}C$. Получают радикальной или ионно-координационной полимеризацией этена (этилена).

В зависимости от способа производства получают различные виды полиэтилена: полиэтилен *высокого давления* или низкой плотности (ПЭВД), полиэтилен *среднего давления* (ПЭСД), полиэтилен *низкого давления* или высокой плотности (ПЭНД), полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы.

Несмотря на то, что различные виды полиэтилена получают из одного и того же мономера, они отличаются друг от друга по строению и физико-механическим свойствам. Наиболее сильно разветвлены макромолекулы полиэтилена высокого давления. Полиэтилен среднего давления является практически линейным полимером, а полиэтилен низкого давления состоит из слабоветвильных макромолекул. Различие в строении резко отражается на их свойствах.

Полиэтилен высокого давления – мягкий и эластичный материал, имеет молекулярную массу 50-800 тыс., плотность 0,91-0,93 г/см³, плавится при температуре 102-105⁰С. При комнатной температуре не растворяется в большинстве растворителей. При повышенных температурах растворяется в четырёххлористом углероде, толуоле, ксилоле, декалине и трихлорэтилене. Получают ПЭВД радикальной полимеризацией этилена при температуре 150-300⁰С и давлении 120-300 МПа в присутствии органических пероксидов или кислорода.

Полиэтилен низкого давления - жёсткий продукт, имеет молекулярную массу 50 тыс. - 3·10⁶, плотность 0,94- 0,965 г/см³, плавится при температуре 125-137⁰С, отличается большой прочностью на разрыв (22-31 МПа). ПЭНД более устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей и имеет гораздо меньшую газо- и паропроницаемость. Получают ПЭНД на комплексных катализаторах при давлении до 5 МПа и температуре ~95⁰С.

Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы имеет среднюю относительную молекулярную массу >10⁶, отличается особенно большой механической прочностью. Из него можно получать волокна с прочностью на растяжение 3-4 ГПа.

Полиэтилен перерабатывается всеми методами, используемыми для переработки термопластичных полимеров: литьём под давлением, экструзией и прессованием.

Благодаря своим свойствам, доступному сырью и дешёвому производству полиэтилен применяется во многих отраслях промышленности и народного хозяйства: кабельной, радиотехнической, химической, лёгкой промышленности, в медицине и др. Из полиэтилена изготавливают плёнку, которую используют для парниковых покрытий, для упаковки замороженных продуктов, текстильных материалов и т.д. Инертность ПЭ к действию химических реагентов и механическая прочность позволяют использовать его для литья бутылок, контейнеров, игрушек, предметов домашнего обихода, как изоляционный материал, для производства труб и шлангов, в сельском хозяйстве и технике.

Мировое производство полиэтилена составляет свыше 30 млн. т в год.

Полистирол (ПС) $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ был получен в 1839 г Е.Симоном, однако промышленное производство его началось в 1927 г в Германии.

Полистирол – термопласт, молекулярная масса 250-350 тыс., имеет плотность 1,04-1,05 г/см³, температуру размягчения 82-95⁰С. Это бесцветное, прозрачное твёрдое и хрупкое вещество без запаха и вкуса, воспламеняющееся, физиологически неопасное. Прочность на растяжение составляет 36-52 МПа, предел прочности на сжатие 83-90 МПа.

Получают полистирол радикальной полимеризацией, макромолекулы имеют преимущественно линейное строение «голова к хвосту» с небольшим количеством боковых ответвлений.

ПС устойчив к действию воды, разбавленных кислот и щелочей; хорошо растворяется во многих неполярных растворителях: в стироле, ароматических углеводородах, сложных эфирах, хлорпроизводных углеводородов; нерастворим в низших спиртах, диэтиловом эфире, алифатических углеводородах. При температуре 75- 85⁰С полистирол легко размягчается, поэтому изделия из него нельзя стерилизовать и можно эксплуатировать при температуре не выше 60⁰С. При высокой температуре 300-400⁰С ПС деполимеризуется с образованием мономера и ряда низкомолекулярных продуктов.

ПС отличается от полиолефинов высокой твёрдостью и хрупкостью. При этом хрупкость увеличивается в процессе эксплуатации вследствие старения материала. Однако этот недостаток может быть легко устранён путём сополимеризации стирола (например, с акрилонитрилом или с бутадиеновым каучуком) или добавкой пластификаторов, порообразователей, наполнителей и красителей. Так, для повышения теплостойкости и механической прочности в ПС вводятся минеральные наполнители и стекловолокно; для получения тепло- и звукоизоляционных материалов добавляют порообразователи - вещества, которые разлагаются с образованием большого количества газообразных веществ (N₂,CO₂,NH₃). Большое распространение в качестве тепло- и звукоизоляции получил вспененный полистирол, так называемый пенопласт.

Благодаря хорошей текучести расплава полистирол перерабатывается в изделия в основном методом литья под давлением, реже используется экструзия, позволяющая получать плёнки.

Основными областями применения ПС являются: строительная промышленность (облицовочная плитка, фурнитура, моющие обои, вспененные пластики); приборостроительная (комплектующие детали, конденсаторная плёнка); производство упаковочных материалов (тара, посуда одноразового пользования, корпуса для радио- и телевизоров) и др.

Поливинилхлорид (ПВХ) $[\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$ по объёму мирового производства среди термопластов занимает второе место.

ПВХ – материал от белого до красно-коричневого цвета, без цвета и вкуса, молекулярная масса 10-150 тыс., плотность 1,35-1,43 г/см³, размягчается при температуре 75-80⁰С, при температуре выше 110-120⁰С разлагается с выделением HCl, трудногорюч.

Получают поливинилхлорид радикальной полимеризацией винилхлорида эмульсионным и суспензионным способом. Макромолекулы ПВХ линейные или слаборазветвлённые и имеют нестереорегулярную структуру, поэтому характеризуется низкой степенью кристалличности.

ПВХ нерастворим в воде, спиртах и углеводородах. Растворяется ПВХ в кетонах, хлорированных углеводородах и в смеси ацетона с сероуглеродом. Кислоты и щёлочи практически не действуют на него при температуре до 20°C.

Применяется ПВХ в виде трёх материалов – жёсткого, мягкого пластифицированного и в виде пластизолей.

Непластифицированный или жёсткий поливинилхлорид называется винилпластом. Его применяют главным образом для изготовления листового материала, труб и прессованных изделий, волокон, а также для получения жёсткого прочного пенопласта.

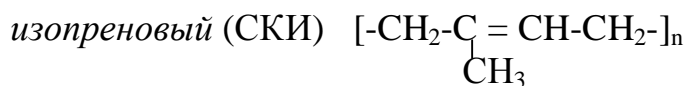
Основная масса ПВХ используется в пластифицированном виде. Из пластифицированного ПВХ, в зависимости от количества добавляемого пластификатора, можно получать пластики от жёсткого до очень гибкого. Во многих случаях содержание пластификатора доводят до 30 вес. %. Из пластифицированного ПВХ изготавливают плёнки, плащи, скатерти, покрытия для пола, искусственную кожу, электроизоляцию проводов и кабелей, технические сальники и прокладки.

Пластизоли – это суспензии порошка ПВХ в пластификаторе. Они могут содержать и другие компоненты – красители, наполнители, стабилизаторы и порообразователи. Пластизоли применяются при нанесении покрытий на днища автомобилей, при изготовлении игрушек, перчаток, галош. Монолитизация пластизольных композиций происходит при нагревании в результате быстрого набухания полимера в пластификаторе.

Полиакрилонитрил (ПАН) $[-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{C}}\text{H}-]_n$ – твёрдое вещество, без запаха

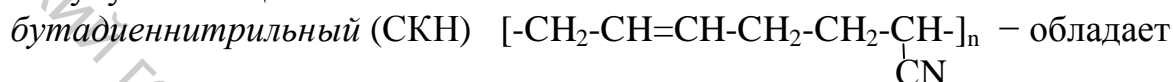
и вкуса, эластично, воспламеняется, физиологически неопасно. Молекулярная масса 40-100 тыс., плотность 1,14- 1,17 г/см³, температура размягчения 220-230°C, не плавится, при нагревании выше 160°C выделяются летучие продукты, темнеет и превращается в полимер лестничной структуры.

ПАН устойчив к большей части органических растворителей и реактивов; имеет высокую светостойкость и атмосферостойкость; не может обрабатываться как термопласт. Применяется в производстве прочного химического волокна нитрон и термически стойкого волокна чёрный орлон, а также в качестве сополимера в производстве бутадиеннитрильного каучука. Волокно нитрон получают из раствора полимера в диметилформамиде методом сухого прядения. Этот способ заключается в том, что концентрированный раствор продавливают через фильеры, получая тонкие непрерывные струйки, которые при испарении растворителя в горячем воздухе образуют волокно.

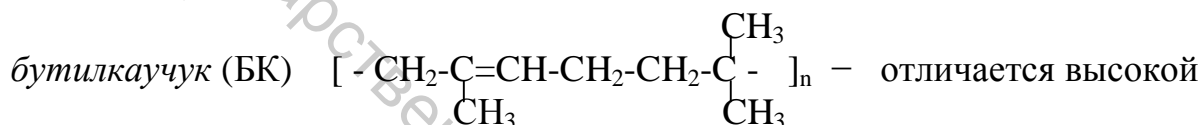


Каучуки специального назначения наряду с эластичностью должны обладать стойкостью к воздействию различных реагентов (растворителей, кислот, щелочей, нефтепродуктов, кислорода воздуха, озона и др.); тепло- и морозостойкостью (т.е. сохранять эластичность в широком интервале температур); или обладать другими специальными свойствами. Каучуки специального назначения особенно пригодны для производства резиновых изделий, работающих в специфических условиях, в которых большое значение имеет то или иное специальное свойство каучука.

К каучукам специального назначения относятся:



бензо- и маслостойкостью. Благодаря наличию групп –CN имеет повышенную прочность, сохраняет эластические свойства при повышенных температурах от – 30 до + 150°C;



морозоустойчивостью, сохраняет эластические свойства в интервале температур от +100 до –55°C, обладает клейкостью, химической стойкостью, высокими электроизоляционными свойствами и газонепроницаемостью;



способностью, растворяется в хлороформе, дихлорэтано, хуже – в бензоле, толуоле, ксилоле;

силиконовый (СКТ) $[-\text{SiR}_2-\text{O}-]_n$ – имеет повышенную теплостойкость, термостойкость до 270°C, морозостойкость до –100°C; характеризуется высокими диэлектрическими показателями в интервале температур от – 65 до + 250°C;

полиуретановый (СКУ) $[-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO}-]_n$ – отличаются высокой прочностью и износоустойчивостью, озоностойкостью, стойкостью к бензинам и маслам и газонепроницаемостью;

фторкаучуки (СКФ) представляют собой сополимеры полностью или частично фторированных олефинов $(-\text{CF}_2-\text{CFX}-)_n$ $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_m$ и др. Они характеризуются высокой химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, газонепроницаемостью, озоностойкостью, негорючестью, термостойкостью до +350°C.

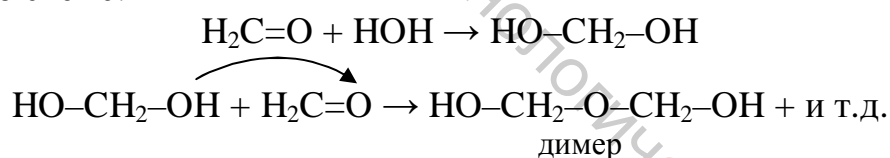
9.3. СТУПЕНЧАТАЯ (МИГРАЦИОННАЯ) ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Миграционной полимеризацией называется процесс присоединения молекул мономера друг к другу и к образующейся цепи, сопровождающийся обязательной *миграцией* (переходом) какого-либо подвижного атома или группы атомов от одних молекул к другим.

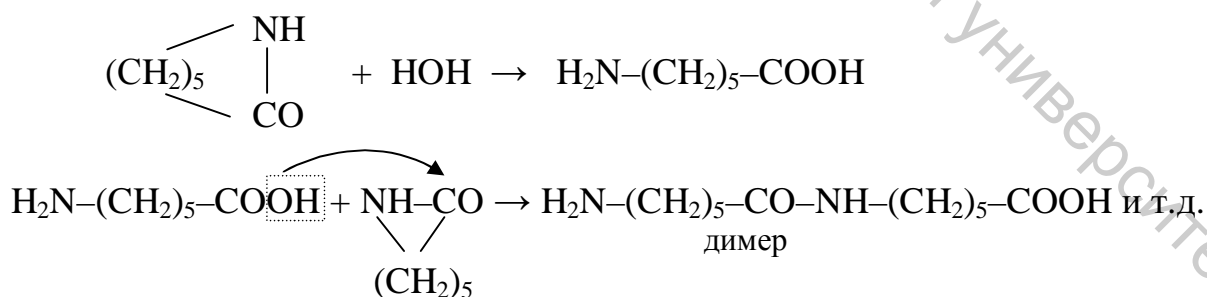
Миграционная полимеризация отличается от радикальной и ионной полимеризации следующими закономерностями:

- связывание мономерных звеньев происходит за счёт миграции атомов или атомных групп на каждой стадии реакции;
- образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции на любой стадии присоединения;
- каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации;
- обменные процессы практически отсутствуют;
- полиприсоединение часто протекает в присутствии гидролитических реагентов (вода, кислоты, основания), которые называют *активаторами*;
- молекулярная масса полимеров с повышением продолжительности процесса увеличивается.

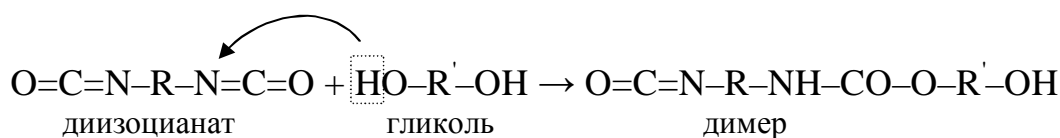
По этому типу получают в основном гетероцепные высокомолекулярные соединения: поликапролактам, полиформальдегид, полиуретаны, поликарбамиды (полимочевины), эпоксидные олигомеры и др., а также некоторые карбоцепные полимеры, такие как полиизобутилен, полистирол и др. Так, например, полимеризация *формальдегида* протекает в присутствии следов воды по схеме:

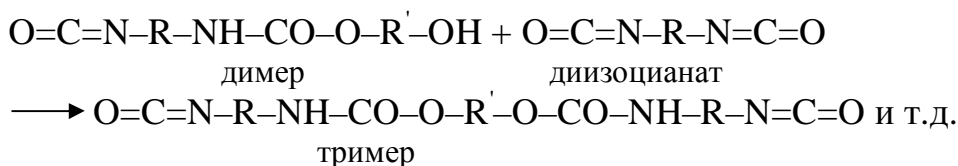


Полимеризация *капролактама* протекает в присутствии следов воды по схеме:

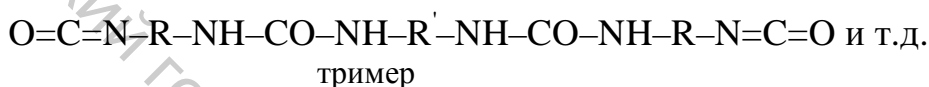
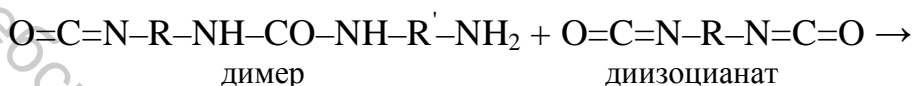
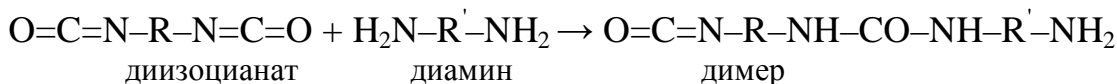


Полиуретаны получают из диизоцианатов и гликолей по схеме:





Поликарбамиды (полимочевины) получают из диизоцианатов и диаминов аналогично:



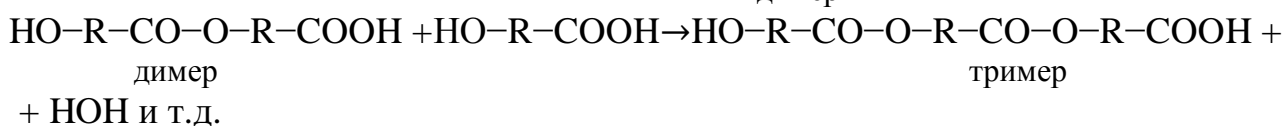
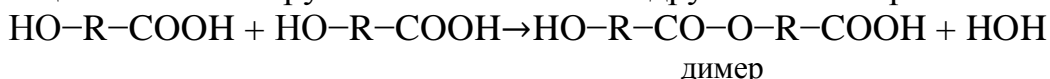
Образующаяся цепь после каждого акта присоединения остаётся устойчивой, но способной к дальнейшему присоединению, т.к. на конце содержит функциональные группы, способные к перемещению. Рост цепи происходит ступенями, с постепенным возрастанием молекулярной массы. Этим миграционная полимеризация отличается от цепной полимеризации и напоминает поликонденсацию, однако процесс роста цепи не сопровождается выделением низкомолекулярных побочных продуктов. Поэтому миграционная полимеризация иногда называется полиприсоединением и занимает промежуточное положение между полимеризацией и поликонденсацией.

9.4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Классификация реакций поликонденсации

Поликонденсацией называется синтез полимеров из би- и полифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, аммиака, галогеноводорода, водорода и т.д.).

Поликонденсацию можно рассматривать как реакцию замещения, при которой из мономеров образуется полимер и низкомолекулярный продукт. При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп (–ОН, –СООН, –NH₂, Cl, и др.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров:



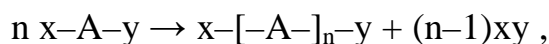
При поликонденсации, как и при миграционной полимеризации, рост цепи происходит по ступенчатому механизму и подчиняется тем же

закономерностям. Формирование цепи идёт за счёт взаимодействия функциональных групп молекул мономера с образовавшимися промежуточными продуктами (димерами, тримерами, тетрамерами и т.д.), содержащими на концах цепи те же функциональные группы. В отличие от продуктов полимеризации высокомолекулярные соединения, полученные поликонденсацией, имеют элементный состав отличный от исходных мономеров, что связано с выделением низкомолекулярных продуктов (H₂O, HCl, NH₃, ROH и др.) во время реакции.

По типу мономеров, вступающих в поликонденсацию, различают *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию* (или *сополиконденсацию*).

В *гомополиконденсацию* вступают мономеры одного типа (гетерофункциональные мономеры), содержащие разные функциональные группы: гидроксикислоты HO–R–COOH, аминокислоты NH₂–R–COOH и др.

В общем виде гомополиконденсацию можно изобразить схемой:

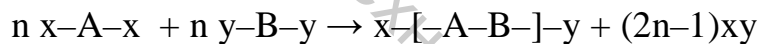


где: x и y – разные функциональные группы,

A – фрагмент мономерного звена.

В *гетерополиконденсацию* вступают полифункциональные мономеры (с двумя и более одинаковыми функциональными группами), принадлежащие к разным классам. Например: гликоли HO–R–OH с дикарбоновыми кислотами HOOC–R–COOH; диамины NH₂–R–NH₂ с дикарбоновыми кислотами и т.д.

Гетерополиконденсацию можно представить общей схемой:

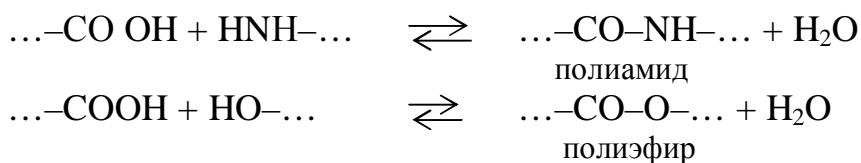


Теоретически рост макромолекулы прекращается только тогда, когда прореагируют все функциональные группы всех мономеров и промежуточных продуктов реакции, когда образуется одна громадная макромолекула. Практически поликонденсация до конца не доходит, останавливается на образовании достаточно большого числа макромолекул различной степени полимеризации. Это объясняется обратимостью реакции поликонденсации и течением некоторых обменных реакций.

Обратимая или равновесная поликонденсация характеризуется возможностью протекания обратных реакций, т.е. взаимодействием образовавшихся макромолекул с низкомолекулярным продуктом, приводящего к распаду полимерных цепей. Если побочный продукт, например вода, не удаляется, быстро достигается равновесие (скорость прямой реакции равна скорости обратной), и рост цепи прекращается. Равновесную поликонденсацию осуществляют в условиях близких к равновесным и для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера из реакционной среды необходимо удалять низкомолекулярные продукты реакции.

Примером равновесной поликонденсации служат реакции получения полиэфиров или полиамидов при взаимодействии дикарбоновых кислот с

гликолями или диаминами, которые можно схематично представить как реакции функциональных групп:

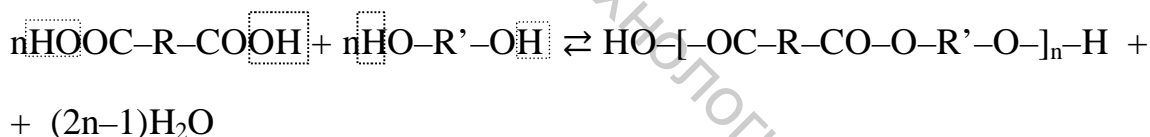


Неравновесная (необратимая) поликонденсация характеризуется тем, что скорость прямой реакции настолько преобладает над скоростью обратной, что накопление побочного продукта не влияет на молекулярную массу полимера. Неравновесную поликонденсацию проводят в условиях, далёких от равновесия, и получают полимеры такого химического строения, которые не способны к гидролизу и другим деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярными продуктами реакции.

Неравновесной поликонденсацией получают феноло- и карбамидаальдегидные полимеры, а также полиэфиры и полиамиды, способные образовывать сшитые структуры.

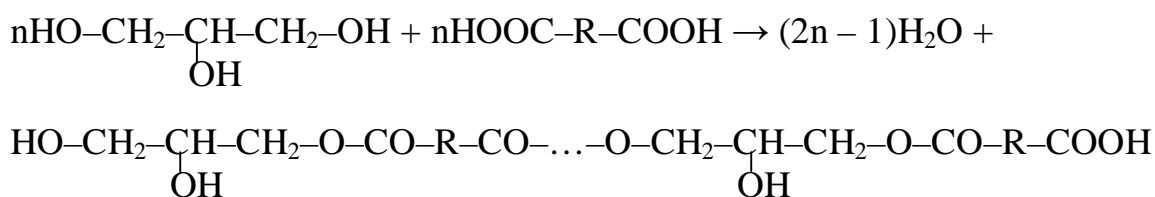
В зависимости от числа функциональных групп в молекулах мономеров различают линейную и трёхмерную поликонденсацию.

При поликонденсации *бифункциональных* мономеров образуются высокомолекулярные соединения с линейной структурой макромолекул, имеющих на концах те же функциональные группы, что и исходные мономеры и такая поликонденсация называется *линейной*. Например, по такой схеме реагируют двухосновные карбоновые кислоты и диолы (гликоли):



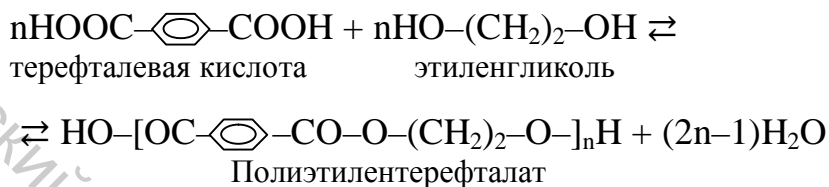
Если молекулы одного из реагирующих мономеров содержат больше двух функциональных групп, а другого – не менее двух, то при поликонденсации образуются *разветвлённые* макромолекулы и *трёхмерной* структуры, такую поликонденсацию называют *пространственной* или *трёхмерной*.

Образование полимеров трёхмерной структуры часто начинается с образования линейных промежуточных продуктов, которые только на завершающем этапе сшиваются в пространственную сетку. Например, при взаимодействии глицерина с дикарбоновой кислотой образуются промежуточные продукты, содержащие свободные функциональные группы не только на концах, но и внутри цепей:



Температура размягчения полиэфиров зависит от химической природы исходных мономеров. Сочетание ароматического компонента с алифатическим позволяет получить достаточно термостойкий и в то же время эластичный полимер.

Такое удачное сочетание свойств наблюдается в полиэтилентерефталате. Полиэтилентерефталат представляет собой продукт поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля:



В производственных условиях вследствие трудности очистки терефталевой кислоты для поликонденсации применяют не терефталевую кислоту, а её диметиловый эфир, который легко очищается обычными методами.

Полиэтилентерефталат, термопласт, молекулярная масса 20-40 тыс., плотность 1,38-1,40 г/см³, имеет температуру плавления 255–257⁰С, не растворяется в воде и органических растворителях, обладает хорошей химической стойкостью к действию щелочи, муравьиной, уксусной и щавелевой кислот даже при нагревании. Но серная, соляная и азотная кислоты в большей или меньшей степени разрушают его, что приводит к снижению прочности при растяжении и повышению хрупкости. При 40-150⁰С растворяется в фенолах. Высокие температуры (285–320⁰С) также приводят к деструкции полиэфира, а вода выше 280⁰С вызывает мгновенный гидролиз. Сохраняет эксплуатационные свойства от -60 до 170⁰С, характеризуется низкой гигроскопичностью.

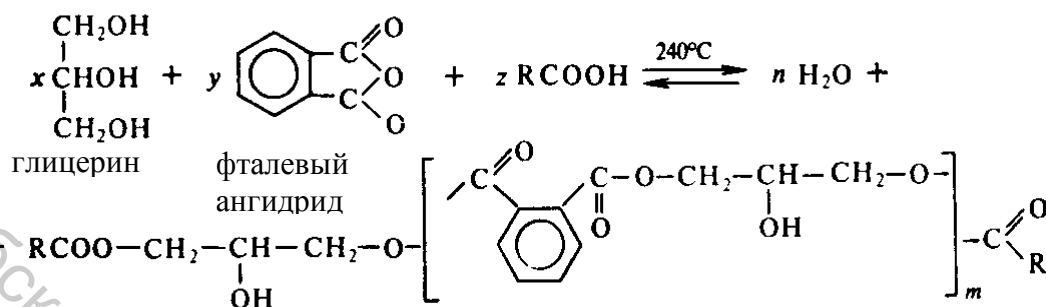
Из полиэтилентерефталата получают волокно лавсан (терилен), плёночные материалы и литьевые изделия. 90% от общего объёма производства приходится на волокно, которое изготавливают формованием из расплава полиэтилентерефталата. Волокна гидрофобны, обладают более высокой прочностью к истиранию, чем вискозные, полиакрилонитрильные, хлопковые и шерстяные волокна, но на 50% ниже прочности полиамидных волокон.

Волокно лавсан используется для изготовления тканей технического назначения (фильтровальные ткани, корд), тканей для трикотажных и костюмных изделий, гардинных, мебельных и декоративных тканей.

При поликонденсации мономеров, содержащих в молекуле более двух функциональных групп, образующийся полиэфир способен переходить в неплавкое и нерастворимое состояние вследствие образования трёхмерных структур. Сшитые полиэфиры имеют важное техническое значение, т.к. отличаются высокой механической прочностью и применяются в производстве пластмасс и лаков. К таким полиэфирам относятся алкидные смолы. Наиболее распространёнными алкидными смолами являются глифталевые и

пентафталевые смолы, получаемые при взаимодействии фталевого ангидрида с глицерином или с пентаэритритом.

Реакция получения глифталевой смолы протекает по схеме:



Глифталевая смола

Алкидные смолы – липкие высоковязкие вещества, молекулярная масса 1500-5000, растворяются в толуоле, ксилоле, уайт-спирите. Выпускаются в виде 40-60%-ных растворов в органических растворителях, температура эксплуатации 40⁰С.

При нагревании выше 220⁰С вступает в реакцию менее реакционноспособная вторичная гидроксильная группа и образуются “сшивки” между линейными молекулами с образованием полимера трехмерной структуры.

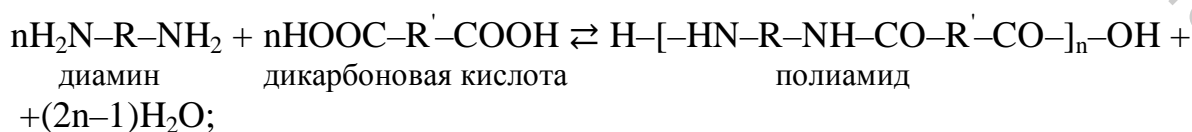
Большую роль в технике играют полиэфиры, имеющие в макромолекуле ненасыщенные связи. Их используют для получения термостойких деталей и технических плёнок, заливочных материалов, стеклопластиков.

Полиамиды

Полиамиды - полимерные соединения, содержащие группу –NH–CO– в основной цепи полимера. Реакции поликонденсации, приводящие к получению полиамидов, называются полиамидированием. Синтетические полиамиды впервые были получены в 1899г., а промышленное их производство началось лишь в 1937г.

В настоящее время полиамиды получают:

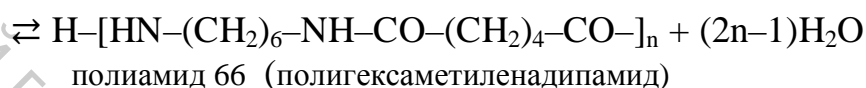
- поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами или с дихлорангидридами дикарбоновых кислот $(\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl})$:



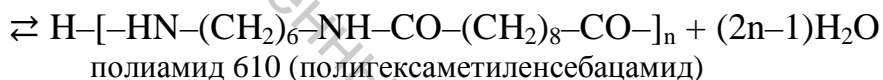
- поликонденсация ω- аминокислот:



Наибольшее техническое значение имеют полиамиды адипиновой, себаценовой, терефталевой и изофталевой кислот. Обычно марки алифатических полиамидов обозначают цифрами. Первая цифра указывает на число атомов углерода в исходном диамине, вторая – число атомов углерода в кислоте. Например, *полиамид 66* (или *найлон 66*) содержит по шесть атомов углерода в диамине и в дикарбоновой кислоте и является продуктом поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, из которого получают волокно *анид*:



Полиамид 610 (найлон 610) – продукт поликонденсации гексаметилендиамина и себаценовой кислоты, содержащей десять атомов углерода:



Полиамид 7 – продукт поликонденсации *w*-аминоэнантовой кислоты, используемый для получения волокна *энант*.



Полиамиды термопласты, молекулярная масса 10-30 тыс. Макромолекулы связаны водородными связями, что обуславливает относительно высокие температуры плавления. Растворяются в сильно полярных растворителях (конц. H_2SO_4 , муравьиной, феноле и крезолах), не растворяется в воде, разбавленных и концентрированных растворах щелочей, разбавленных кислотах. Они устойчивы к действию минеральных масел и жиров, грибков, бактерий и плесени. Вода и щёлочь вызывают гидролиз амидной связи лишь под давлением и при высокой температуре. Алифатические полиамиды имеют температуру плавления 250–300⁰С, а ароматические – свыше 500⁰С.

При нагревании на воздухе полиамиды подвергаются термоокислительной деструкции. Под действием воды и ультрафиолетового света происходит деструкция полиамидной связи, что вызывает сильное снижение молекулярной массы и потерю механической прочности.

Из расплава полиамидов получают волокна и плёнку. Полиамидные волокна выпускаются в виде непрерывных нитей и штапельного волокна. Полиамидные волокна близки по комплексу свойств к волокнам натурального шёлка и шерсти, обладают высокой износоустойчивостью, прочностью в

мокрое состояние, гигроскопичностью, свето- и термостойкостью (максимальная рабочая температура 80-150⁰С). Их применяют для изготовления чулочно-носочных изделий, трикотажа, верёвок, канатов, сетей, корда; ткани из полиамидных волокон используются в электротехнической промышленности, а также для изготовления приводных ремней, мешков и т.д.

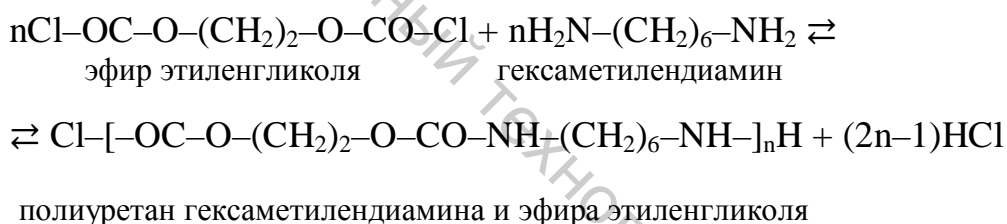
Полиамиды перерабатывают в изделия литём под давлением и экструзией и получают различные технические детали с высокими механическими, диэлектрическими и антифрикционными свойствами.

Низкомолекулярные полиамиды используются как составные части клеев, для пропитки тканей, бумаги, для получения лаков, эмалей.

Полиуретаны

Полиуретаны – полимеры, содержащие в основной цепи уретановые группы –NH–CO–O–. Получают в основном ступенчатой полимеризацией диизоцианатов с многоатомными спиртами, но в промышленности применяются и реакции поликонденсации.

Синтез полиуретанов реакцией поликонденсации осуществляется взаимодействием эфира хлорангидрида угольной кислоты и этиленгликоля с диаминами в присутствии соединений, связывающих HCl по схеме:



Линейные полиуретаны это вязкие жидкости или твёрдые аморфные и кристаллические вещества, молекулярная масса их 20-60 тыс., растворяются в диметилформамиде, фенолах. Устойчивы в разбавленных минеральных и органических кислотах, более стойки, чем полиамиды, к действию воды и окислителей. В концентрированных минеральных кислотах хорошо растворяются, при этом растворение сопровождается деструкцией. Макромолекулы полиуретанов обладают большой гибкостью и способны при вытяжке давать ориентированные структуры.

Сшитые полиуретаны могут быть мягкими высокоэластичными или жёсткими веществами, не растворимы в воде и органических растворителях. По химической стойкости они близки линейным полиуретанам. Получают взаимодействием изоцианатов с многоатомными спиртами, содержащими больше двух гидроксильных групп, например, глицерином. Структурные звенья полиуретана могут включать алифатические и ароматические циклы.

Прочность полиуретанов меньше, чем у полиамидов, однако, они обладают меньшей гигроскопичностью, большей кислотостойкостью и морозостойкостью.

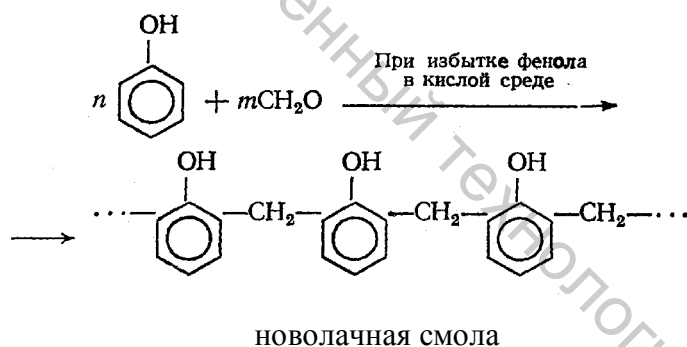
Полиуретановые смолы применяются в качестве прессованных и литых композиций, для получения антикоррозионных лаков, клеев, герметиков, пропитки тканей, для производства волокон, искусственных кож, а также для получения пенопластов.

Фенолоформальдегидные смолы

Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде с образованием смолообразных олигомеров, способных превращаться в полимеры трёхмерной структуры.

Наиболее изучена и имеет большое практическое значение реакция фенолов с формальдегидом. В зависимости от условий проведения реакции и соотношения исходных веществ можно получать два разных типа смол: *новолачные* и *резольные*.

Если количество формальдегида не превышает эквимолекулярного по отношению к фенолу, и в качестве катализаторов используются неорганические и органические кислоты (чаще всего соляная кислота), то образуются *линейные* термопластичные смолообразные олигомеры, называемые *новолаками*.



Новолачные смолы имеют молекулярную массу 500-900, растворяются в спиртах, кетонах, сложных эфирах, фенолах, в растворах щелочей; в воде набухают и размягчаются. *Новолаки* применяют при изготовлении пресс-порошков (в качестве связующего вещества), в производстве пенопластов, а также для получения плёнок, лаков, клеев.

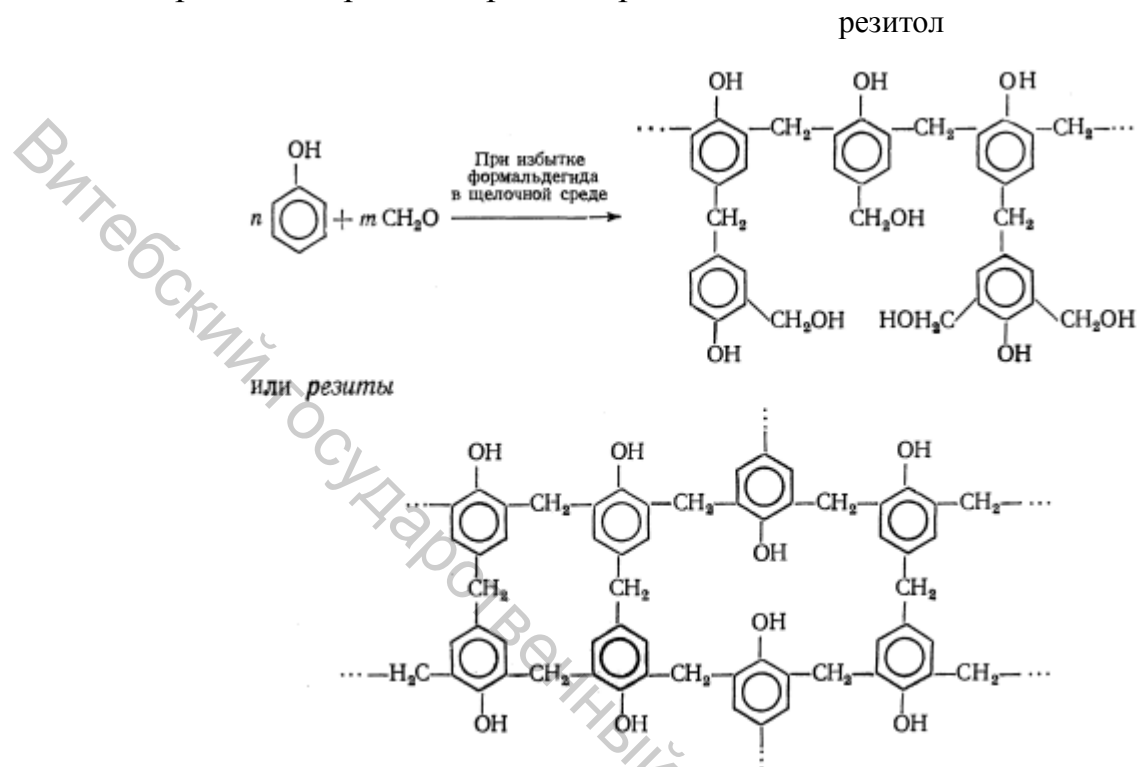
Если же формальдегид взят хотя бы в небольшом избытке, а в качестве катализаторов используются различные основания (гидроксид натрия, водный раствор аммиака и др.), то образуются разветвлённые продукты поликонденсации, называемые *резолами*.

Резолы плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Этот процесс ступенчатый и протекает через стадию образования промежуточного продукта, называемого *резитолом*, который не способен плавиться и растворяться, но может набухать в растворителях и слегка размягчаться при нагревании, т.к. имеет ещё сравнительно небольшое число

связей между молекулами. На последней стадии происходит отверждение и образуется неплавкий, нерастворимый и ненабухающий продукт, называемый *резитом*.

Образование резола и резита представлено на схеме:



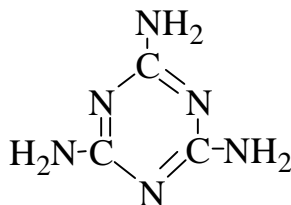
Продукты конденсации фенолов с формальдегидом, способные отверждаться при повышенных температурах, называют *реактопластами*.

Резольные смолы обладают лучшей водо- и химстойкостью и более высокими электроизоляционными свойствами и находят широкое применение. Из них получают слоистые пластики, пресс-порошки и волокнистые пресс-массы. Они способны в сочетании с различными наполнителями – порошкообразными (древесная мука, графит, шифер и др.), волокнистыми (хлопчатобумажное, асбестовое, стеклянное волокно), тканями, в том числе со стеклотканью, образовывать наполненные реактопласты с широким диапазоном свойств. В зависимости от типа наполнителя эти материалы имеют различные технические названия: *текстолит* (на основе тканых и нетканых волокнистых полотен), *гетинакс* (на основе бумаги), *стекловолокнит* (на основе стеклянного волокна), *фаолит* (на основе асбеста), *арзамит* (на основе графита).

Фенолоформальдегидные смолы используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, политуры, древесноволокнистых и древесностружечных плит, которые широко применяются в строительстве.

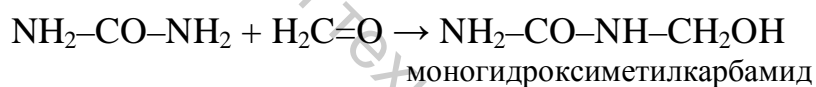
Карбамидоформальдегидные и меламинаформальдегидные смолы

Карбамидные (мочевиноформальдегидные) смолы представляют собой продукты поликонденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной) $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ или с меламином:

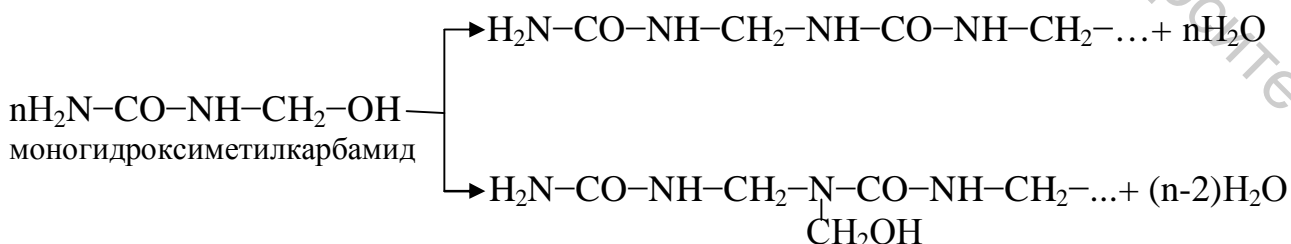


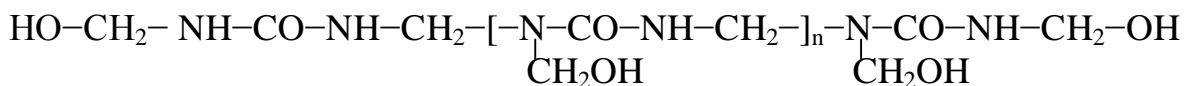
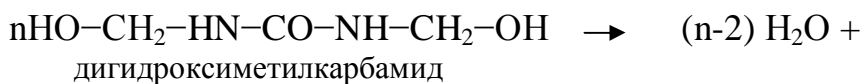
По своим свойствам и методам получения они напоминают фенолоформальдегидные смолы и относятся к термореактивным смолам, способным переходить из плавкого и растворимого состояния в трёхмерный неплавкий и нерастворимый полимер. В отличие от фенолоформальдегидных смол они бесцветны, светостойки и без запаха.

При поликонденсации в зависимости от условий реакции (рН среды, температуры, мольного соотношения компонентов и продолжительности реакции) образуются промежуточные продукты различного строения. В нейтральной или слабощелочной среде (при рН=7–8) образуются кристаллические моногидроксиметилкарбамид и дигидроксиметилкарбамид:

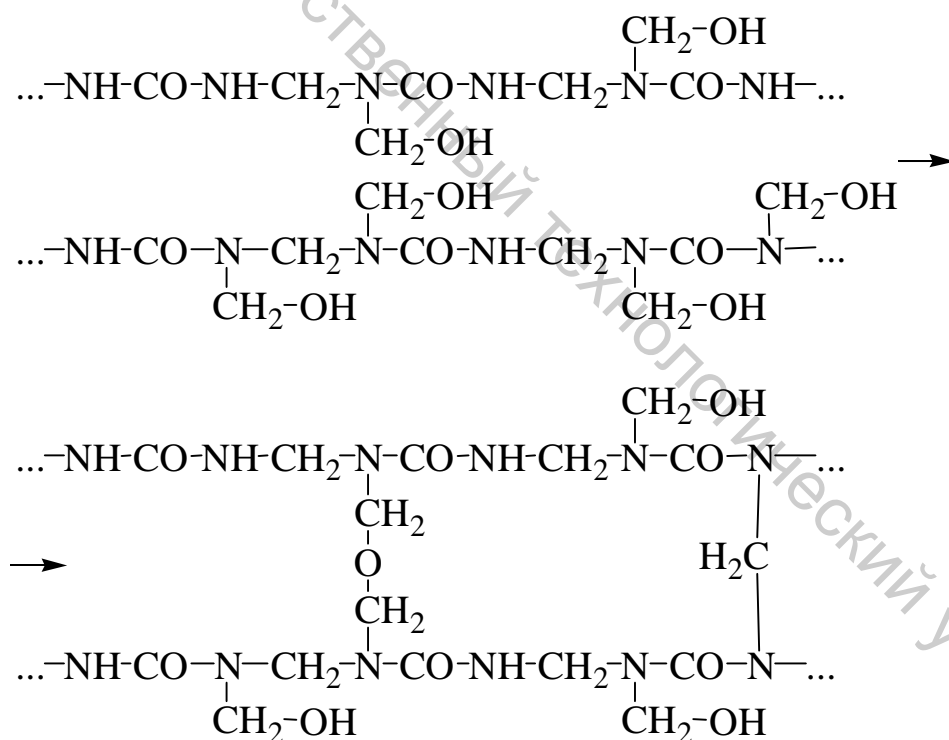


Моногидроксиметилкарбамид образуется при молярном соотношении карбамида и формальдегида 1:1, а дигидроксиметилкарбамид – при соотношении компонентов 1:2. Эти промежуточные продукты растворимы в воде и спирте. При дальнейшей конденсации и при удалении воды они превращаются в легко растворимые высокомолекулярные соединения линейного строения. Процесс образования полимера линейного строения можно представить следующими схемами:





Отверждение карбамидоформальдегидных смол происходит только в том случае, если их молекулы содержат свободные гидроксиметильные группы. Количество гидроксиметильных групп в смоле будет тем больше, чем больше взято формальдегида для реакции. В результате отверждения смол между молекулами образуются поперечные связи. Гидроксиметильные группы могут взаимодействовать с атомами водорода иминогрупп $-\text{NH}-$ с возникновением метиленовых мостиков или между молекулами могут образовываться эфирные связи за счёт реакции между гидроксиметильными группами соседних молекул. Эти реакции сопровождаются выделением воды и формальдегида. При этом образуется твёрдый продукт неплавкий и нерастворимый с трёхмерной структурой.



На скорость отверждения оказывают влияние температура и катализатор кислого характера. Катализаторами отверждения являются органические кислоты – щавелевая и др., минеральные кислоты – соляная, фосфорная и некоторые соли – хлористый аммоний, хлористый цинк. Температура отверждения до 130⁰С.

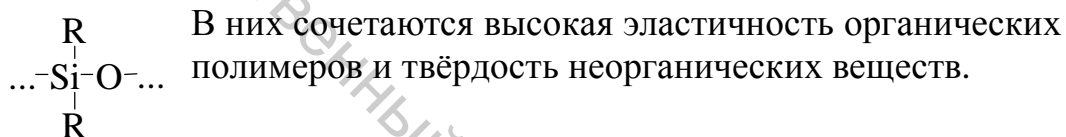
Меламиноформальдегидные смолы получают аналогично. Они отличаются от карбамидоформальдегидных смол повышенной водостойкостью и прочностью. Это связано с тем, что число метиленовых связей в трёхмерной

структуре отверждённой меламиноформальдегидной смолы гораздо выше благодаря большей функциональности меламина по сравнению с карбамидом.

Карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы применяются для изготовления пресс-порошка, слоистых пластиков, клеев горячего и холодного отверждения, лаков, пенопластов, аппретов для обработки тканей и бумаги с целью придания им водостойкости, несминаемости и других специфических свойств. В качестве наполнителя для пресс-порошков и слоистых пластиков используют измельчённую и листовую сульфитную целлюлозу, очёсы, асбест, древесную муку. Пресс-материалы на основе карбамида- и меламино-формальдегидных смол называются *аминопластами*. Меламиноформальдегидные пресс-порошки применяются для изготовления посуды, выдерживающей действие кипящей воды и электротехнических деталей (приборы зажигания, выключатели, детали телефонов).

Кремнийорганические высокомолекулярные соединения

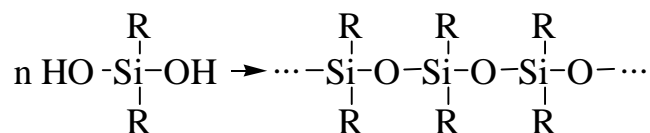
Кремнийорганические полимеры (силиконы) в макромолекуле содержат фрагменты



Главной особенностью кремнийорганических полимеров является более высокая устойчивость к термическому воздействию по сравнению с органическими полимерами. Это различие связано с тем, что энергия связи Si–O в 1,4 раза больше энергии связи C–C в органических полимерах. Свойства кремнийорганических соединений и их применение зависят от природы органического радикала, связанного с атомом кремния, молекулярной массы и структуры полимерной цепи.

В зависимости от характера исходных мономеров кремнийорганические полимеры могут иметь линейную, разветвлённую или трёхмерную структуру.

Кремнийорганические полимеры получают поликонденсацией органических производных ортокремниевой кислоты, у которой одна или две гидроксильные группы замещены на алкильные или арильные радикалы. Поликонденсацией силандиолов получают линейные кремнийорганические полимеры:



Использование в поликонденсации силантриолов или смеси силандиолов и силантриолов приводит к образованию неплавких и нерастворимых кремнийорганических смол.

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз) протекает на границе двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Наиболее изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения реакции исходные вещества растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. При синтезе, например, полиамидов или полиуретанов дихлорангидриды дикарбоновых кислот растворяют в хлороформе или четырёххлористом углероде, а диамин или гликоли растворяют в воде. При контакте этих несмешивающихся растворов на границе их раздела образуется тонкая полимерная плёнка. При удалении её реагенты снова становятся доступными, и немедленно образуется новая плёнка. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции и процесс можно вести до полного исчерпания мономеров.

Целенаправленное изменение свойств полимеров называется модификацией. Различают химическую и структурную модификацию полимеров.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

10.1. Классификация химических реакций полимеров

Изменение свойств полимера, происходящее в результате химических реакций, называется химической модификацией.

Химическая природа макромолекул принципиально не отличается от химической природы их низкомолекулярных аналогов. Поэтому высокомолекулярные соединения вступают в те же химические реакции, которые характерны для насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов и их производных. Однако большие размеры и сложность строения макромолекул обуславливают специфические особенности этих реакций. В химические реакции может вступать не вся макромолекула, а только отдельные её мономерные звенья, что сказывается на структуре и свойствах конечных продуктов. На глубину химических превращений макромолекул оказывают влияние и другие факторы: пространственное строение мономерных звеньев, форма и различные виды укладки макромолекул, т.е. надмолекулярная структура.

Химические реакции полимеров дают возможность создавать полимеры с новыми свойствами, изменять свойства готовых полимеров в нужном направлении, что даёт возможность применять их в различных отраслях промышленности.

Химическая модификация может осуществляться с помощью трёх основных типов реакций:

- 1) реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации, (полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции);
- 2) реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации, (межмолекулярные реакции или реакции сшивания);
- 3) реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации, (деструкция).

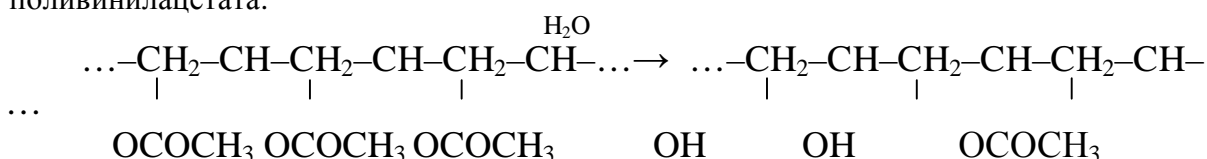
10.2. Реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации

Полимераналогичные превращения

Полимераналогичные превращения – это химические реакции функциональных групп или атомов основной цепи полимера с низкомолекулярными соединениями, приводящие к изменению химического состава макромолекул без изменения степени полимеризации.

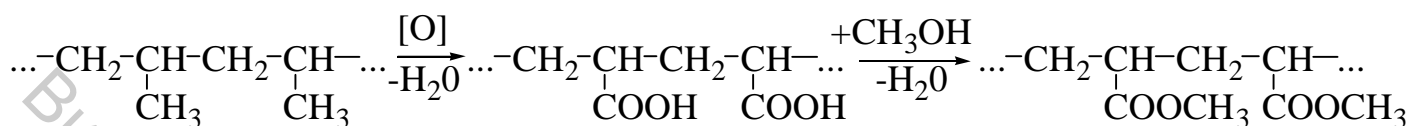
Полимераналогичные превращения используют в двух основных направлениях:

1. Для получения полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров, вследствие того, что соответствующие мономеры либо неизвестны, либо не способны вступать в реакцию полимеризации или поликонденсации. Например, виниловый спирт является неустойчивым соединением и в реакцию полимеризации не вступает, поэтому поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:



2. Для направленного изменения свойств готовых природных и синтетических полимеров. Путём изменения их химического состава, можно получить полимеры с комплексом новых свойств.

Например, окислением полипропилена можно получить полиакриловую кислоту, а затем этерификацией в кислой среде превратить её в полиметилакрилат:



Наиболее изученными и распространёнными в промышленности являются полимераналогичные превращения целлюлозы. В мономерном звене целлюлозы содержится три гидроксильные группы, которые могут вступать в реакции замещения с образованием простых и сложных эфиров. Из целлюлозы получают ацетаты целлюлозы, нитраты целлюлозы, метилцеллюлозу и др. (см. с. 188).

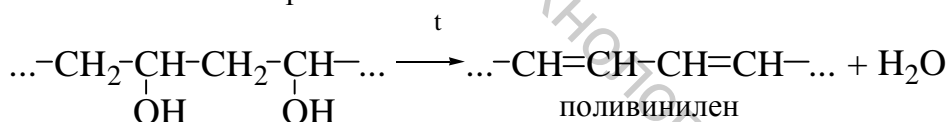
Внутримолекулярные реакции

Внутримолекулярные реакции – это химические реакции функциональных групп или атомов основной цепи одной и той же макромолекулы, приводящие к изменению её химического состава без изменения степени полимеризации.

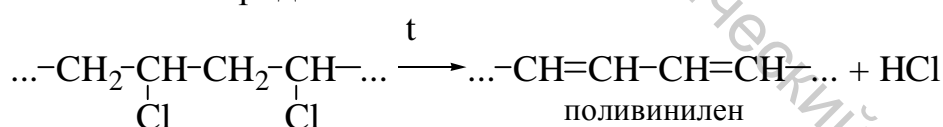
Внутримолекулярные реакции можно разделить на две группы: реакции, приводящие к образованию линейных макромолекул с системой сопряжённых связей, и реакции внутримолекулярной циклизации.

Примером реакций первой группы может служить образование линейного полимера, содержащего систему сопряжённых связей:

а) из поливинилового спирта:



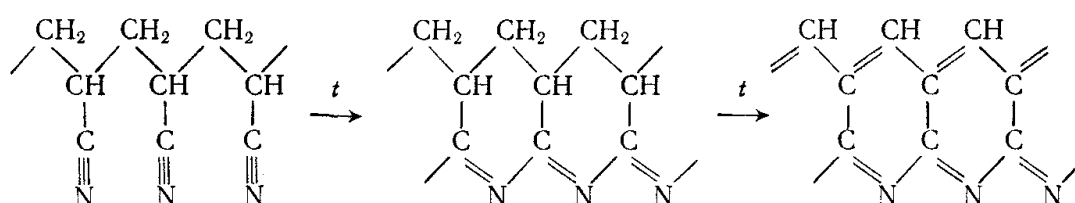
б) из поливинилхлорида:



Полivinилен благодаря наличию сопряжённых связей имеет интенсивную окраску, обладает термостойкостью и полупроводниковыми свойствами.

Примером реакций второй группы может служить образование циклического полимера с системой сопряжённых связей из полиакрилонитрила:

Продукт реакции называется «чёрный орлон». Он обладает повышенной



термостойкостью и полупроводниковыми свойствами, имеет чёрный цвет. Применяется

«чёрный орлон» для производства термостойких волокон и плёнок, выдерживающих нагревание до 700–800⁰С в открытом пламени.

10.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (*межмолекулярные реакции*)

Межмолекулярные реакции – это реакции, происходящие между линейными макромолекулами с образованием сетчатых (пространственных) структур.

Межмолекулярные реакции иначе называют реакциями сшивания или структурированием.

Образование поперечных химических связей между линейными макромолекулами происходит за счёт непосредственного взаимодействия их функциональных групп, либо при участии низкомолекулярных реагентов. Достаточно возникнуть одной поперечной химической связи как линейные макромолекулы полностью утрачивают кинетическую самостоятельность, и образуется пространственно сшитый полимер.

Переход от линейных к пространственным структурам сопровождается резким *увеличением* молекулярной массы и изменением физических и химических свойств полимера. При этом резко возрастают твёрдость, температура размягчения, термостойкость и механическая прочность, снижается морозостойкость и растворимость, повышается химическая стойкость полимера к различным воздействиям. Повышение устойчивости полимеров к физическим и химическим воздействиям является важнейшим производственным процессом. Поэтому реакции сшивания широко используются как в производстве основных видов полимерных материалов (резин, пластиков, искусственной кожи, натуральной кожи, лаков, эмалей и т.д.), так и в различных технологических операциях (при отделке, клеении, при формовании деталей и изделий).

Наиболее важными межмолекулярными реакциями являются: вулканизация каучуков, дубление белковых веществ, термоотверждение смол, окислительное отверждение масляных лаков, алкидных смол.

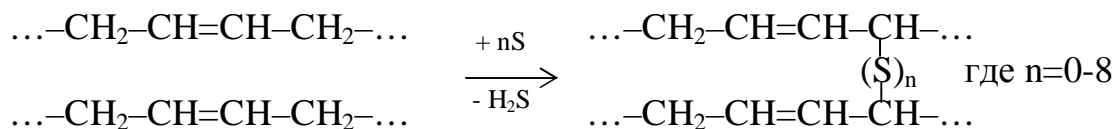
Вулканизация каучуков

Вулканизация – это процесс образования сшитых трехмерных структур из линейных молекул каучука. Продукт вулканизации каучука называется вулканизатом или резиной.

Различают серную и бессерную вулканизацию, а также вулканизацию под действием излучений.

Серной вулканизации подвергаются каучуки, содержащие в макромолекуле двойные связи. Вулканизацию осуществляют путём нагревания смеси каучука с серой, ускорителями, активаторами и др. ингредиентами при температуре 130–160⁰С. При взаимодействии серы с каучуком возникают сульфидные или дисульфидные “мостики” между его линейными макромолекулами за счёт присоединения серы к атому, находящемуся в *α*–положении по отношению к двойной связи.

В общем виде реакция протекает по схеме:



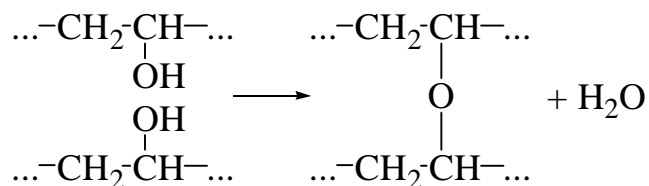
Свойства сшитого полимера зависят от количества связанной серы. При содержании связанной серы до 3–5% от массы каучука образуются мягкие прочные резины, при содержании серы до 30% образуется твёрдый, хрупкий *эбонит*.

Под действием пероксидных инициаторов или излучений высокой энергии (например, *g*–лучей) происходит гомолитический разрыв кратной связи, что приводит к

катализаторов, температуры,
УФ- света, излучений высокой энергии.

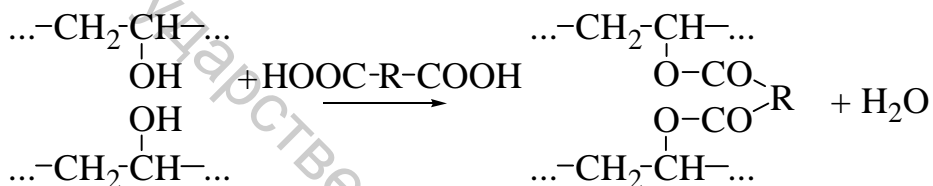
Обычно отверждение синтетических смол происходит под действием температуры и называется термоотверждением.

Например, поливиниловый спирт при нагревании структурируется выше 100–120⁰С по схеме:



а также может структурироваться при действии альдегидов, двухосновных кислот, ангидридов и т.д.

Отверждение поливинилового спирта дикарбоновыми кислотами и их ангидридами происходит по схеме:



Термоотверждение синтетических смол является основной стадией технологического процесса получения различных реактопластов и широко применяется при изготовлении изделий из поликонденсационных полимеров: фенолоформальдегидных, глифталевых, эпоксидных, полиуретановых и др. смол и рассмотрено выше.

10.4. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (реакции деструкции)

Классификация реакций деструкции

Деструкция – это процесс, протекающий с разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы, сопровождающийся снижением степени полимеризации, а, следовательно, и молекулярной массы полимера.

Уменьшение молекулярной массы полимера вследствие деструкции приводит к изменению физических и механических свойств: падает износостойкость, повышается жёсткость и хрупкость, изменяется окраска, блеск, теряется форма и т.д., полимер становится непригодным для практического использования. Следовательно, этот процесс является нежелательным. Однако в ряде случаев реакции деструкции играют положительную роль и их проводят преднамеренно. Их используют для получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (например, аминокислот из белков, глюкозы из крахмала), а также для частичного снижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки. С помощью реакций деструкции можно определять строение исходных полимеров и сополимеров, использовать их для синтеза привитых и блок-сополимеров. Поэтому реакции деструкции имеют весьма важное теоретическое и практическое значение. Знание основных закономерностей деструктивных процессов позволит управлять ими, подавлять или свести к минимуму там, где они нежелательны, и интенсифицировать в тех случаях, когда деструкция необходима.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическая деструкция осуществляется под действием физических факторов и подразделяется на: термическую (под действием тепла); фотохимическую (под действием света); радиационную (под действием ионизирующего излучения); механическую (под действием механических сил, вызывающих растяжение, кручение, изгиб; дробление, истирание, вальцевание и т.д.); ультразвуковую и др.

Химическая деструкция происходит под действием химических реагентов и подразделяется на: окислительную, вызываемую действием кислорода, озона и сильных окислителей KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и деструкцию под действием омыляющих реагентов (гидролиз, ацидолиз, аминолиз, алкоголиз), а также деструкцию под действием ферментов.

Практически ни один из видов деструкции не проявляется отдельно. Обычно полимер подвергается совместному воздействию как физических, так и химических факторов. Это затрудняет выявление исходной причины деструкции высокомолекулярного соединения. Поэтому целесообразнее процессы деструкции классифицировать по механизму разрыва связей в основной цепи, которые определяются строением полимера и факторами, вызывающими деструкцию.

В зависимости от механизма разрыва химической связи различают цепную деструкцию и ступенчатую или деструкцию по закону случая.

Деструкция по закону случая происходит за счёт единичных разрывов связей в основной цепи, причём, каждая связь рвётся независимо от другой. Образующиеся осколки макромолекул существуют, как устойчивые молекулы меньшей длины и могут быть выделены на каждой стадии деструкции. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярного реагента и времени его воздействия. В конечном итоге при деструкции могут образоваться мономерные соединения. Как правило, по закону случая протекает химическая деструкция под действием омыляющих веществ. Этот тип деструкции характерен для гетероцепных полимеров и осуществляется за счёт разрыва связи углерод – гетероатом.

Цепная деструкция – это процесс распада полимерной цепи, при котором каждый акт разрыва связи приводит к образованию активных центров радикального или ионного типа, вызывающих несколько актов разрыва связей. Цепная деструкция протекает в три стадии: инициирование, развитие цепи и реакции обрыва или передачи цепи. Обычно инициирование цепной деструкции происходит под влиянием физических факторов – тепла, света, радиаций и химических веществ, способных распадаться на радикалы или ионы. Продуктами деструкции могут быть полимеры с более низкой молекулярной массой; процесс может идти вплоть до образования мономера (деполимеризация) и в результате деструкции могут образовываться полимеры трёхмерной структуры, т.к. свободнорадикальные реакции приводят не только к разрушению, но и к структурированию. По цепному механизму протекает окислительная деструкция и деструкция под влиянием физических воздействий: термическая, фотохимическая, радиационная и механическая.

Деструкция по закону случая (ступенчатая)

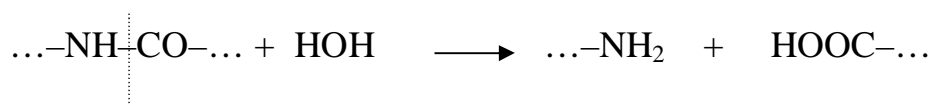
Химическая деструкция под влиянием омыляющих веществ

В зависимости от природы полимера и воздействующего омыляющего реагента различают следующие виды деструкции: гидролиз, ацидолиз, аминолиз и алкоголиз.

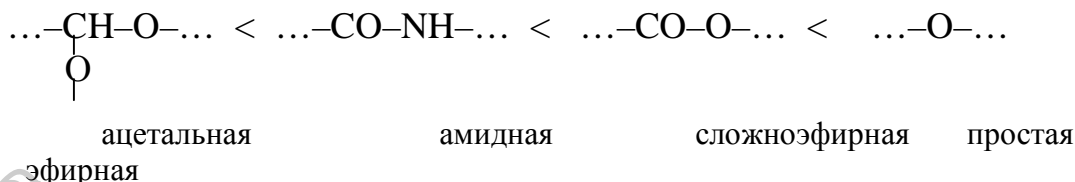
Гидролиз – расщепление связей основной цепи при взаимодействии с водой, водными растворами кислот, щелочей и солей. Гидролиз некоторых высокомолекулярных соединений ускоряется в присутствии природных катализаторов – ферментов.

Гидролизу легко подвергаются гетероцепные полимеры: сложные полиэферы, полиамиды, белки, целлюлоза, полиацетали и др.

Например, для белков и полиамидов гидролитическую деструкцию можно представить схемой

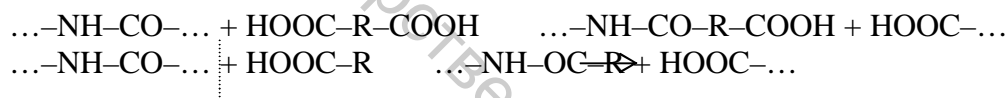


Однако способность гетероцепных полимеров к гидролизу различна. По возрастающей устойчивости к гидролизу типичные гетероцепные связи можно расположить в ряд:



Следовательно, сравнительно неустойчивыми к гидролизу будут целлюлоза, крахмал, белки, синтетические полиамиды, полиэфиры и т.д. Это необходимо учитывать при обработке полимерных материалов в присутствии кислот, щелочей, солей, особенно при высокой температуре.

Ацидолиз – расщепление полимерных молекул под действием моно- и дикарбоновых кислот. Например, для тех же полиамидов ацидолиз протекает по схеме:



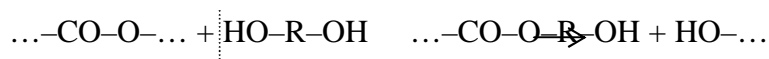
Ацидолизу могут подвергаться белки, полиамиды, полиэфиры, целлюлоза и др. полимеры.

Аминолиз – расщепление полимерных молекул под действием аминов, диаминов, аминокислот и др. аминсоединений. Аминолиз протекает аналогично реакции ацидолиз с образованием молекул меньшей молекулярной массы, содержащих концевые аминные группы:



Аминолизу подвергаются полиамиды, полиимиды, анилино-формальде-гидные смолы и др.

Алкоголиз – расщепление полимерных молекул под действием одно- и многоатомных спиртов. Алкоголиз, как и гидролиз, катализируется ионами H^+ и OH^- и характерен для полисахаридов, сложных полиэфиров, поликарбонатов и др. Скорость алкоголиза сложных алифатических эфиров выше, чем ароматических. Алкоголиз сложных эфиров протекает по схеме



Цепная деструкция

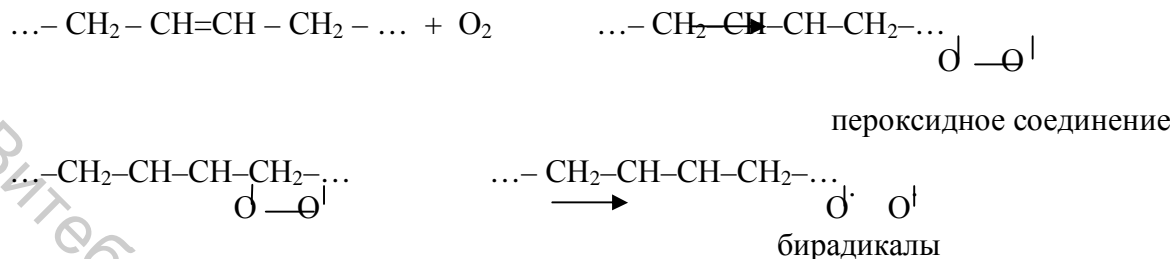
Окислительная деструкция

Окислительная деструкция – процесс разрушения связи в основной цепи полимера под воздействием окислителей.

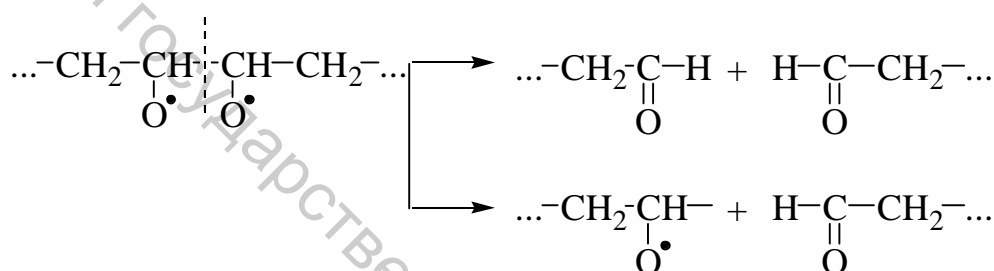
Окислительное действие на полимеры оказывают кислород воздуха, озон, пероксиды и минеральные окислители (KMnO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.).

Окислительная деструкция менее избирательна, чем другие виды химической деструкции и объясняется это тем, что она протекает по свободнорадикальному механизму. Менее устойчивыми к действию окислителей являются полимеры с ненасыщенными связями. К ним относятся в первую очередь натуральный каучук, гуттаперча и различные

виды синтетических каучуков. Так при окислении каучуков наиболее вероятно присоединение кислорода по двойной связи в основной цепи с образованием неустойчивого циклического пероксида, который распадается с образованием бирадикалов – активных центров окисления:



Бирадикалы весьма неустойчивы и самопроизвольно распадаются с разрывом молекулярной цепи:



Для предупреждения окислительной деструкции в полимер вводят специальные добавки – *антиоксиданты*. В качестве антиоксидантов используют органические соединения, содержащие подвижные атомы водорода (вторичные ароматические амины, тризамещенные фенолы и др.). Их роль сводится либо к предотвращению образования свободных радикалов (ингибирование), либо к превращению их в неактивную форму.

Термическая деструкция

Термическая деструкция – процесс разрушения связей в основной цепи полимера под воздействием теплоты.

Термическая деструкция является одним из распространённых видов деструкции и протекает практически не изолированно, а совместно с другими видами деструктивного воздействия.

Устойчивость полимеров к тепловому воздействию, скорость термического распада и характер образующихся продуктов зависят от химической природы полимера.

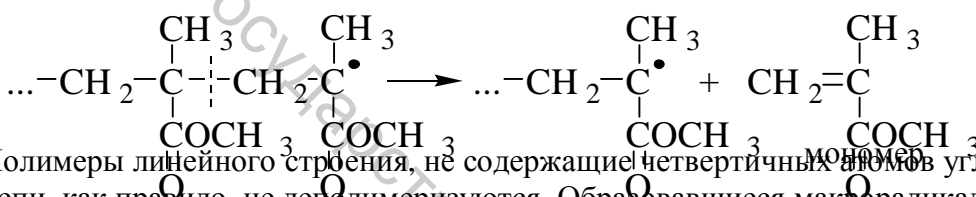
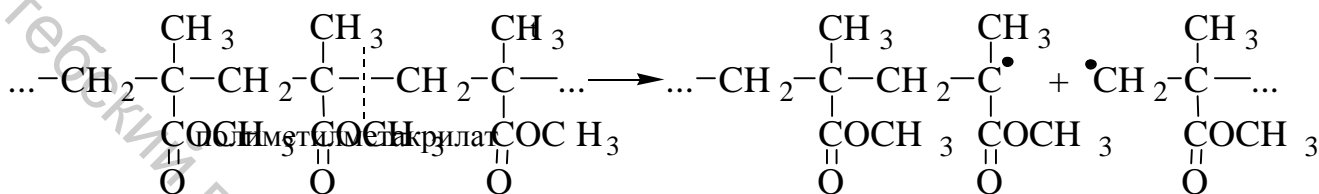
Для карбоцепных полимеров термостабильность определяется прочностью связи С–С в основной цепи. Введение заместителей уменьшает прочность С–С – связи, а, следовательно, и термостабильность полимера. Так, например, при переходе от полиэтилена $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ к полипропилену $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$, а затем к полиизобутилену $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ термостабильность их уменьшается.

Однако не все заместители уменьшают термостабильность полимеров. Например, политетрафторэтилен (тефлон) $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ – является одним из наиболее термостойких полимеров и не подвергается деструкции вплоть до 400⁰С. Это объясняется высокой прочностью связи С–F, превышающей прочность связи в основной цепи. Включение ароматических ядер в основную цепь полимера способствует увеличению его термостабильности.

Термическая деструкция, как правило, протекает по цепному механизму. Первоначально под воздействием тепла связь рвётся в любом месте основной цепи макромолекулы, что приводит к образованию макрорадикалов. Затем в зависимости от

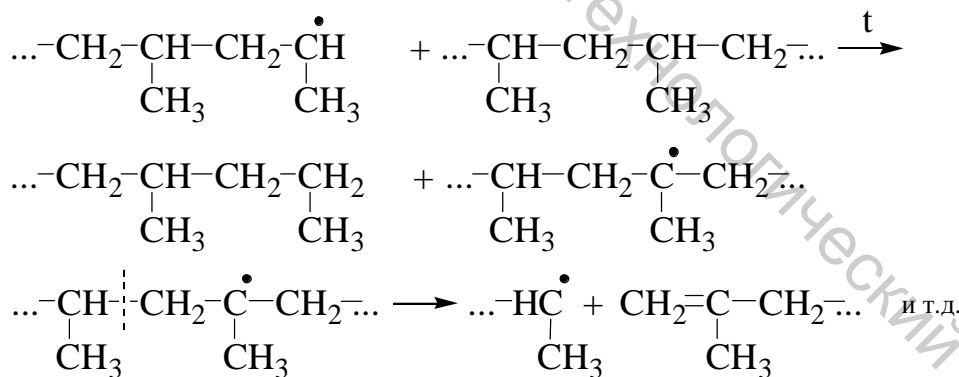
строения звеньев, макрорадикалы либо деполимеризуются, либо могут передавать свой электрон другой молекуле полимера и разрушить её с образованием нового свободного радикала и макромолекулы с меньшей молекулярной массой.

Деполимеризация – процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи, сопровождающийся образованием мономера. Деполимеризации подвергаются полимеры, содержащие четвертичные атомы углерода в основной цепи, например полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол и др.



Полимеры линейного строения, не содержащие четвертичных атомов углерода в основной цепи, как правило, не деполимеризуются. Образовавшиеся макрорадикалы вовлекаются в реакцию передачи цепи, т.е. передачи неспаренного электрона на новую макромолекулу с образованием нового свободного радикала и молекулы с меньшей молекулярной массой.

При деструкции таких полимеров резко изменяется молекулярная масса, а мономер совсем не образуется или его образуется очень мало. По такому механизму распадаются при тепловом воздействии полипропилен, полиакрилаты, полиэтилен и др. полимеры.



Полимеры, состоящие из элементарных звеньев, подверженных изменению при более низкой температуре, чем требуется для разрыва цепи, разлагаются с образованием продуктов различного строения вплоть до образования сетчатых структур. К ним относится большинство полимеров, применяемых в обувном производстве, – белки кожи, целлюлоза, поливинилхлорид, синтетические каучуки и другие.

Механическая деструкция

Механическая деструкция является одним из наиболее распространённых и важных видов деструктивных воздействий и вместе с тем наименее изучена.

Процесс механической деструкции протекает самопроизвольно при переработке полимеров или эксплуатации изделий из них. При всякого рода механических воздействиях на полимер (перемешивании, дроблении и измельчении, вальцевании, каландровании, резании, экструзии и прессовании), а также при различных деформациях (растяжении,

кручении, изгибе и т.д.) возникают большие внутренние напряжения, которые приводят к разрыву макромолекул и уменьшению молекулярной массы полимера.

Механическая деструкция – это разрушение полимера под действием силы, достаточной для разрыва химической связи в основной цепи полимера.

Часто процесс механической деструкции проводят с целью уменьшения молекулярной массы полимера. Это позволяет повысить пластичность и облегчает приготовление смесей полимера с различными компонентами и их формование. Так, например, натуральный и синтетические каучуки, вследствие весьма затруднённого взаимоперемещения длинных цепных молекул, обладают высокой упругостью и низкой пластичностью. Поэтому они практически непригодны для смешения с различными порошкообразными ингредиентами, входящими в состав резиновых смесей.

Для повышения пластичности каучуки подвергают механической пластикации, которая производится путём интенсивного раздавливания и перетиранья его на вальцах. При такой обработке происходит разрыв молекулярных цепочек и соответствующее снижение молекулярной массы, что отражается на свойствах полимера в целом. После пластикации жёсткий и прочный каучук превращается в мягкую, пластичную и даже полужидкую массу. Снижение молекулярной массы вследствие механической деструкции используют также для улучшения растворимости и снижения вязкости растворов полимеров при изготовлении клеев, волокон, отделочных композиций и т.д.

10. 5. СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Структурная модификация полимеров заключается в преобразовании надмолекулярной структуры полимера без изменений химического строения макромолекул.

Надмолекулярная структура полимера определяется взаимным расположением в пространстве макромолекул или их агрегатов и характером взаимодействий между ними. Структурная модификация осуществляется:

1. *Путём изменения температурно-временного режима структурообразования полимера из расплава.* Например, при медленном охлаждении расплава полимера его макромолекулы успевают перестроиться и ближний порядок, характерный для расположения макромолекул в расплаве, заменяется на дальний трёхмерный порядок твёрдого тела. Твёрдые полимеры с областями, в которых цепи макромолекул и их звенья образуют дальний трёхмерный порядок называют *кристаллическими*. При быстром охлаждении расплава макромолекулы не успевают перестроиться и образуют твёрдое тело с тем же ближним порядком в расположении макромолекул, характерным для расплава. Такие твёрдые тела называют *аморфными* или *стеклообразными*. По сравнению с кристаллом того же вещества аморфные тела обладают большим объёмом и плавятся в некотором температурном интервале.
2. *Ориентационной вытяжкой полимера в вязкотекучем состоянии.* Ориентационная вытяжка осуществляется при продавливании раствора или расплава полимера через тонкие отверстия фильеры или узкую щель. При этом макромолекулы ориентируются в одном направлении (одноосная ориентация) или на плоскости (плоскостная ориентация). Путём испарения растворителя или путём застудневания вытекающей струи происходит образование волокон и плёнок. Ориентация макромолекул оказывает большое влияние на механические свойства. При растяжении полимеров наблюдается переход из изотропного к анизотропному (ориентированному) состоянию. В анизотропном состоянии макромолекулы вытянуты в направлении вытяжки, между ними возникают большие межмолекулярные взаимодействия. Поэтому прочность полимера вдоль оси ориентации во много раз больше, чем в поперечном направлении, а относительное удлинение полимера в направлении ориентации будет значительно меньше, чем в перпендикулярном направлении.
3. *Путём введения в полимер небольших количеств других веществ: пластификаторов, наполнителей, красителей, активаторов и т.д..*

ФИЗИКИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

11.1. Гибкость макромолекул

Цепное строение макромолекул и их большие размеры приводят к появлению у полимеров специфического свойства, называемого гибкостью.

Способность макромолекул изменять в результате внутримолекулярного теплового движения или под воздействием внешних сил свою конформацию от свёрнутой до практически распрямлённой называют гибкостью.

Благодаря внутреннему вращению и цепному строению в тепловом движении у полимеров участвует не вся молекула в целом, как у низкомолекулярных веществ, а отдельные участки – сегменты. Сегменты могут перемещаться без изменения положения более удалённых частей макромолекулы, что приводит к изменению степени изогнутости цепи и макромолекула приобретает различные конформации. (Рис.22)

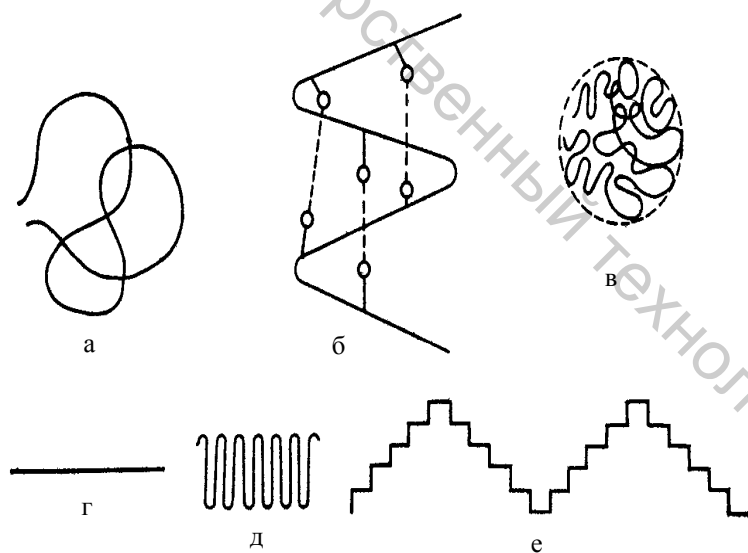


Рис. 22. Различные конформации макромолекул:
 а – статистический клубок;
 б – спираль (о-заместители, между которыми образуются водородные связи);
 в – глобула;
 г – струна;
 д – складчатая;
 е – коленчатый вал.

Переход из одной конформации в другую происходит за счёт поворота вокруг простых связей без их разрыва и требует затраты определённой энергии (78). Энергия, которая затрачивается на преодоление сил взаимодействия между атомами химически несвязанными друг с другом, называется *потенциальным барьером вращения* (U_0).

Потенциальный барьер внутреннего вращения зависит от типа заместителя и его полярности и влияет на гибкость цепи. С увеличением объёма заместителя или их полярности значение U_0 повышается, а гибкость цепи понижается. Например, гибкость $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n > [-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, т.к. у полистирола тяжёлый заместитель - C_6H_5 . Атомы кислорода, серы, азота, а также двойные связи снижают потенциальный барьер вращения и повышают гибкость цепи. Например, гибкость $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n > [-CH_2-CH_2-]_n$; $[-CH_2-CH_2-O-]_n > [-CH_2-CH_2-NH-]_n > [-CH_2-CH_2-]_n$.

Гибкость цепи зависит от межмолекулярных взаимодействий. У неполярных карбоцепных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен) межмолекулярные взаимодействия небольшие, поэтому макромолекулы их обладают высокой гибкостью. Введение в полимерную цепь полярных заместителей (-Cl, -COOH, -CN, -OH и др.) приводит к увеличению внутри- и межмолекулярных взаимодействий и уменьшению гибкости. При редком расположении в макромолекуле полярных заместителей гибкость увеличивается. Например, макромолекулы полибутадиеннитрильного каучука более гибкие, чем полиакрилонитрила.

На гибкость цепи влияет длина цепи и степень разветвлённости. У линейных полимеров с увеличением молекулярной массы гибкость увеличивается. По мере перехода от линейных к разветвлённым и сетчатым полимерам гибкость их уменьшается. Полимеры с частой пространственной сеткой являются жёсткими и хрупкими.

Гибкость макромолекул зависит от температуры. С повышением температуры увеличивается тепловое движение молекул, расстояния между ними увеличиваются, а силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают, и гибкость макромолекул увеличивается.

Длина сегмента (ℓ) может служить мерой гибкости полимерной цепи.

Сегментом называют участок цепи, состоящий из мономерных звеньев, в котором положение последнего звена не зависит от положения начального звена, и может изменяться в пространстве (рис. 20).

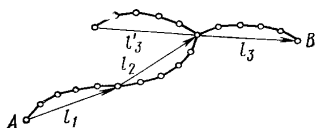


Рис. 20. Выделение независимых сегментов цепи

Чем длиннее сегмент, тем меньше гибкость цепи. Сегменты гибких макромолекул каучука содержат 15-20 звеньев; у жёстких цепей целлюлозы число звеньев в сегменте достигает нескольких сотен. Поливинилхлорид занимает среднее положение (около 100 звеньев в сегменте).

Гибкость макромолекул является важным свойством полимеров и обеспечивает не только их определённую надмолекулярную структуру, но и целый комплекс физико-механических свойств (эластичность, механическая прочность, растворимость и др.).

11.2. Физические состояния аморфных полимеров

Физические состояния – это состояния полимера, которые характеризуются присущими ему механическими свойствами (механической прочностью, способностью развивать обратимые и необратимые деформации и др.) в определённых температурных пределах.

Большая часть полимеров имеют нерегулярную структуру цепей (полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат, поливиниловый спирт и др.) и при низких температурах находится в аморфном или стеклообразном состоянии. Это жёсткие полимеры, не способные к растяжению и большим упругим деформациям. Их макромолекулы находятся на близком расстоянии друг от друга и между ними действуют огромные силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому сегментальная и молекулярная подвижность отсутствуют, атомы цепи осуществляют только колебательное движение.

По мере повышения температуры усиливается тепловое движение т. к. разрушаются внутримолекулярные взаимодействия, и некоторые сегменты приобретают определённую свободу для перемещений, без изменения положения более удалённых частей макромолекулы. Такое состояние полимера, когда макромолекула как целое неподвижна, а отдельные её части участвуют в тепловом движении, называют *каучукоподобным* или *высокоэластическим*. В высокоэластическом состоянии под действием нагрузки развиваются большие обратимые деформации (порядка 1000%) и макромолекулы переходят из свёрнутой до распрямленной конформации. При снятии нагрузки деформация исчезает, и образец принимает первоначальную форму и размеры. Поэтому такая деформация называется обратимой. Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит в температурном интервале $10-20^{\circ}\text{C}$, а температуру, при которой становится заметной обратимая деформация, считают *температурой стеклования* T_c .

При дальнейшем повышении температуры увеличивается число сегментов, участвующих в тепловом движении, и при более высоких температурах разрушаются межмолекулярные взаимодействия по всей длине цепи и вся макромолекула приходит в движение. Состояние полимера, когда молекулы начинают двигаться независимо друг от друга, называют *вязкотекучим*. Область температур, при которой начинает проявляться молекулярная подвижность, т.е. появляется текучесть, называют *температурой текучести* T_t полимера. Это состояние можно сравнить с жидким агрегатным состоянием низкомолекулярных веществ. Различие заключается лишь в том, что вследствие больших размеров макромолекул жидкое состояние полимера при этих температурах характеризуется высокой вязкостью и называется расплавом. В вязкотекучем состоянии под действием нагрузки возникает необратимая деформация, которая полностью не исчезает после снятия нагрузки. Температура, при которой становится заметной необратимая деформация, считается температурой течения T_t .

Таким образом, твёрдые аморфные полимеры отличаются от низкомолекулярных соединений тем, что для них характерны три физических состояний (стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее) и довольно протяжённые температурные области перехода ($10-20^{\circ}\text{C}$). За T_c и T_t принимают средние значения температур этих областей. Температурная область T_c-T_t является температурным интервалом плавления аморфного полимера.

Физические состояния и температуры перехода аморфного полимера из одного состояния в другое можно определить при помощи термомеханического метода, который заключается в измерении деформации полимера ϵ в зависимости от температуры. Термомеханическим исследованиям могут подвергаться волокна, плёнки, порошки, спрессованные в таблетки и т.д. Образец полимера нагружают и при постоянном напряжении (σ) измеряют деформацию (ϵ), развивающуюся в течение определённого промежутка времени, при медленном повышении температуры.

Зависимость деформации от температуры при постоянном напряжении выражается графически с помощью *термомеханической кривой* (рис.23).

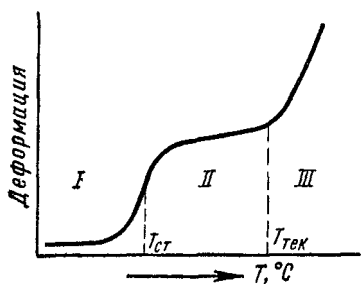


Рис.23 Термомеханическая кривая для аморфного полимера.

На термомеханической кривой можно выделить три участка, или состояния полимера, каждому из которых отвечает определённый температурный интервал. Область до T_c называют *стеклообразным* состоянием так как полимер ведёт себя, как обычное твёрдое тело, деформация очень мала и почти не изменяется с повышением температуры.

Температура, при которой резко возрастает деформация при постоянном напряжении, соответствует T_c . Область между температурой стеклования и температурой текучести (T_c-T_t) называют *высокоэластичным* состоянием, которое

характеризуется большой обратимой деформацией почти не изменяющейся от температуры. Область выше температуры текучести T_t называют *вязкотекучем* состоянием, деформация резко увеличивается, но она уже необратима так как молекулы перемещаются относительно друг друга. Температура, при которой появляется необратимая деформация соответствует T_t . Термомеханическая кривая является важнейшей характеристикой линейных полимеров. У каждого полимера свой интервал перехода из одного физического состояния в другое. T_t и T_c определяются соотношением между тепловой энергией и энергией взаимодействия между цепями, поэтому, чем больше энергия взаимодействия, тем выше T_c и T_t . Для полярных полимеров T_c и T_t больше, чем для неполярных, и чем больше молекулярная масса полярного полимера, тем больше его T_c и T_t .

То или иное физическое состояние полимера связано с температурой его разложения. Температурой разложения T_p называют температуру, при которой полимер химически изменяется (разлагается). Если T_p выше T_t , то полимер может находиться во всех трёх физических состояниях. Если T_p ниже T_c , то полимер находится в стеклообразном состоянии и не может быть высокоэластичным или вязкотекучим. Если T_p расположена между T_c и T_t , полимер может быть в двух физических состояниях – стеклообразном и высокоэластическом, но не может стать вязкотекучим.

Интервал температур T_c-T_t (температура размягчения) позволяет правильно выбрать температуру переработки полимера в изделие, а также подобрать полимер, который при данных условиях эксплуатации находится в высокоэластическом состоянии и сохраняет свою форму и механическую прочность.

Для обувных материалов и материалов для одежды (отделочных плёнок, клея, покрытий и др.) необходимо выбирать такие полимеры, чтобы в интервале изменения температур окружающей среды, они находились в высокоэластическом состоянии, так как только такое состояние может обеспечить сохранение их от разрушения в течение длительного времени. Поэтому T_c полимеров, применяемых для получения таких материалов, должна быть меньше нижнего предела температуры окружающей среды (зимой), а T_t – выше положительной максимальной температуры (летом). Тогда они всё время будут находиться в высокоэластичном состоянии.

Большинство полимеров, используемых на практике, не являются чисто кристаллическими или аморфными, а содержат как кристаллические, так и аморфные области. Частично кристаллический полимер обладает как температурой стеклования, так и температурой плавления. В табл.10 приведены величины T_c и $T_{пл}$ некоторых промышленных полимеров.

Таблица 10

Температура стеклования и плавления некоторых полимеров

Полимер	T		Полимер	T	
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
Триацетат	49	3	Полиметилметакрил	10	–
целлюлозы	–478	06	ат		

Тринитрат целлюлозы	53	7	атактический изотактический	5	38	60	1
Этилцеллюлоза	43	–	синдиотактический	5	10	200	>
Натуральный каучук	73	6					
ПА–6	50	2	Поли–α– метилстирол	0	17	–	–
ПА–66	50	2	Полипропилен атактический изотактический	13	–	08	–
Полиакрилонитрил	97	3					
Полибутадиен Цис– Транс–	102	6	Полистирол	0	10	50	2
		1					
Полибутилакрилат	54	4	Поливинилацетат	32	–	–	–
		7					
Поликарбонат (бисфе– нол А)	5	–	Поливиниловый спирт	85	–	12	2
		14					
Полиэтилакрилат	24	–	атактический изотактический	–	–	67	2
		–					
Полиэтилен высокой плотности	125	1	синдиотактический	0	15	320	>
		46					
Полиэтилентерефта лат	69	2	Поливинилкарбазао л	18	–	90	1
		64					
Полиизобутилен	73	4	Поливинилхлорид	150	–	27	3
		4					
Полиметилакрилат	10	–	Политетрафторэтиле н	80	–	–	–
				–100			

Полимеры, которые переходят из высокоэластического в стеклообразное состояние при температуре ниже комнатной, относят к эластомерам, при более высоких температурах – к пластикам.

11.3. Пластификация полимеров

Пластификация полимеров представляет собой один из методов структурной модификации полимерных материалов.

При эксплуатации полимеров основными необходимыми свойствами являются высокая механическая прочность и эластичность, т.е. способность к большим обратимым деформациям. Однако не все полимеры в чистом виде могут удовлетворять этим требованиям при разных условиях. Так, например, каучукоподобные полимеры при комнатной температуре мягки и эластичны, а при сильном охлаждении становятся твёрдыми и хрупкими. Поливинилхлорид, нитратцеллюлозы, полистирол, наоборот, при комнатной температуре хрупкие, а при нагревании размягчаются, становятся эластичными. Это затрудняет

процессы переработки полимерных материалов и их эксплуатацию. Для повышения их пластичности и эластичности применяют пластификацию.

Пластификацией называют повышение пластичности полимеров при их переработке и эластичности при их эксплуатации с одновременным уменьшением хрупкости.

Суть пластификации заключается в том, что в полимер вводятся низкомолекулярные или высокомолекулярные вещества, способные ограниченно или неограниченно совмещаться с полимером и придавать ему эластичность или пластичность. Такие вещества называются *пластификаторами*. Пластификаторы должны иметь высокую температуру кипения и низкую летучесть, чтобы дольше оставаться в полимере, сохраняя приданные ему свойства. В качестве пластификаторов часто используют эфиры фталевой кислоты (дибутилфталат, диэтилфталат), эфиры адипиновой, себациновой и фосфорной кислот, камфару, воски, смолы, простые эфиры поливинилового спирта и др. Введение пластификатора в полимер аналогично процессу растворения и отличается тем, что в растворах содержится гораздо больше растворителя, чем полимера. В пластифицированных системах, наоборот, полимера больше, чем пластификатора.

Эффективность действия пластификатора зависит от совместимости его с полимером. В зависимости от совместимости полимера и пластификатора различают внутримолекулярную и межмолекулярную пластификацию.

Внутримолекулярная пластификация это такой вид пластификации, при которой молекулы пластификатора проникают внутрь любых надмолекулярных структур, постепенно разрушают их, и равномерно распределяются между макромолекулами полимера, образуя истинный раствор пластификатора в полимере. Чаще всего пластификатор вводят в полимер в жидком состоянии. Внутримолекулярная пластификация происходит при высокой термодинамической совместимости пластификатора с полимером, т.е. полярный полимер пластифицируется полярным пластификатором. При этом полярная группа пластификатора блокирует одну полярную группу макромолекулы.

Это приводит к уменьшению интенсивности взаимодействий между макромолекулами и облегчается подвижность их сегментов. С увеличением подвижности сегментов повышается гибкость самих макромолекул, снижается температура стеклования и полимер становится более мягким и эластичным при более низкой температуре.

Неполярные полимеры пластифицируются неполярными пластификаторами. В этом случае гибкость самих макромолекул не изменяется, происходит только раздвижка макромолекул, что приводит к уменьшению межмолекулярных взаимодействий и облегчается взаимоперемещение макромолекул, т. е. понижается температура текучести, полимер переходит в высокоэластическое состояние при более низкой температуре. Таким образом, при внутримолекулярной пластификации при

введении пластификатора температура стеклования и температура текучести понижаются, и термомеханическая кривая смещается в область более низких температур (рис.21).

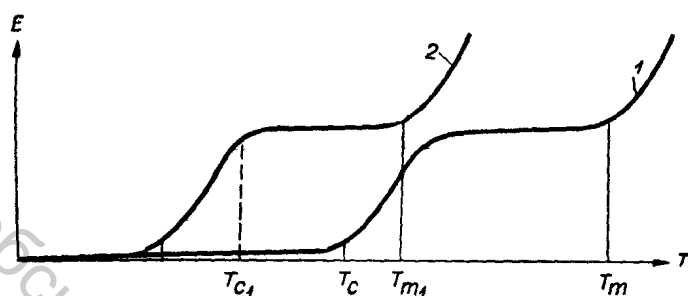
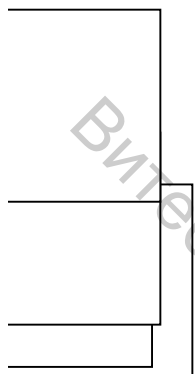


Рис. 21. Действие пластификатора на температурную зависимость деформации полимеров:
1 – исходный полимер;
2 – после введения пластификатора

Это улучшает эксплуатационные свойства полимеров, так как их можно использовать при более низких температурах. Понижение температуры текучести (T_T) позволяет улучшить технологический процесс, избежать деструкции, так как формовку изделий можно будет вести при более низких температурах.

Межструктурная пластификация заключается в том, что молекулы пластификатора проникают только в межструктурные пространства, при этом не происходит разрушения надмолекулярных структур. Межструктурная пластификация происходит в тех случаях, когда пластификатор не способен равномерно распределяться в объеме полимера, и смешивается с ним в очень небольших количествах. Его молекулы адсорбируются на поверхности надмолекулярных структур, образуя тончайшие мономолекулярные слои, облегчающие подвижность надмолекулярных структур. Такие пластификаторы называют *мягчителями*. Они приводят к повышению упругих свойств полимера и снижению его хрупкости.



Витебский государственный технологический университет

Глава 12

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Полимеры, синтезируемые на химических предприятиях, после их очистки и выделения, называют «первичными» полимерами или «первичными» смолами. «Первичные» полимеры за исключением некоторых (полиэтилен, полипропилен, полистирол) непригодны для прямой переработки. Для регулирования их технологических и эксплуатационных свойств вводят различные компоненты (пластификаторы, наполнители, вулканизирующие реагенты, стабилизаторы, антипирены, порообразователи и др.).

Одно- или многокомпонентные системы, основу которых (матрицу) составляют высокомолекулярные соединения, называют полимерными материалами.

Для полимерных материалов характерно то, что можно регулировать их состав и структуру и изменять свойства, что обуславливает широкое и разнообразное их использование.

По использованию и назначению полимерные материалы делятся на:

- пластические массы (пластики) и композиты;
- химические волокна и плёнки;
- полимерные покрытия, клеи и герметики.
- эластомеры (каучуки и резины);

Комплекс процессов, направленных на превращение полимерных материалов в требуемые изделия, называют переработкой полимеров.

12.1. Пластические массы (пластмассы или пластики)

Пластические массы (пластики, пластмассы) – материалы на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений, которые при формовании изделия находятся в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации – в стеклообразном.

Пластики – твёрдые материалы, обладающие высокой прочностью (от 50 до 2000 кг/см²) и относительным удлинением в момент разрыва не более 100%. У большинства из них отсутствует запах и вкус, отличаются высокой стойкостью к атмосферной коррозии, действию кислот и щелочей, обладают отличными электро- и теплоизоляционными свойствами. Важнейшим недостатком их является сравнительно низкая теплостойкость. Основная масса полимеров имеет теплостойкость от 70 до 200⁰С. Пластмассы на основе кремнийорганических полимеров и фторопласты, не разрушаясь, выдерживают температуру выше 350⁰С. Кроме того, некоторые пластмассы горят с выделением ядовитых веществ.

В настоящее время выпускается и применяется очень большое количество разных марок и сортов пластмасс, которые отличаются природой полимера,

отношением его к нагреванию, типом и содержанием наполнителя, пластификатора, стабилизатора, красителя и других компонентов.

По типу и содержанию наполнителя пластики делятся на *твёрдые* и *газонаполненные*. Введение наполнителя преследует две цели: во-первых, увеличивается объём смеси, что уменьшает стоимость полимерного материала; во-вторых, наполнитель существенно изменяет первоначальные свойства полимера.

В пластиках с *твёрдым* наполнителем частицы наполнителя равномерно распределяются по всему объёму смеси и их часто называют *компози́тами*. В зависимости от размера частиц, их природы и количества наполнителя композиты обладают различными физико-механическими свойствами. Например, при добавке токопроводящих наполнителей (порошкообразные металлы, графит, сажа) полимер-изолятор может стать проводником тока. При добавлении ориентированных наполнителей (нити из стекла, волокна, ткани, бумага и др.) получают *армированные пластики*, которые отличаются высокой механической прочностью, теплостойкостью и другими свойствами. Армированные пластики получают как из линейных полимеров, так и полимеров трёхмерной структуры.

Пластики с твёрдым наполнителем в зависимости от назначения пластмассы подразделяют на пять групп: конструкционные, электро- и радиотехнические, фрикционные и антифрикционные, антикоррозионные и стойкие к агрессивным средам. Они используются для производства различных технических и бытовых товаров. Основными потребителями пластмасс являются машиностроение, электротехника, промышленность строительных материалов и строительство.

При добавлении к полимеру порообразователей (NH_4HCO_3 , N_2 , CO_2) получают *газонаполненные* полимеры, которые делятся на пенопласты и поропласты. В зависимости от природы полимера пенопласты могут быть эластичными, жёсткими и полужёсткими. Мягкие, эластичные пенопласты называют *поролоном*.

Пенопласты находят широкое применение в качестве лёгкого конструкционного и теплоизоляционного материала. Для этих целей применяют пенополиуретаны, пенофенопласты и пенополистирол. Как теплоизоляционный материал пенопласты широко используются при изготовлении домашних холодильников, морозильных установок, рефрижераторов, газоразделительных установок, различных емкостей. Пенопласты применяют для изготовления плавучих и спасательных средств (буи, бакены, понтоны, пояса, нагрудники, плотики), лёгких лодок, катеров.

Эластичные пенопласты используются как амортизационный материал для изготовления мягкой мебели (подушки сидений, спинки, валики). В виде листов их используют для дублирования с тканями, идущими на пошив тёплой одежды и обуви, в качестве подкладки под ковры и т.д.

Производство и внедрение пластмасс в различные отрасли народного хозяйства обеспечивает резкое повышение производительности труда, экономию энергетических и материальных затрат, рациональное использование природных ресурсов и т.д.

12.2 Химические волокна

Классификация химических волокон

Волокном называют тонкое длинное тело с очень большим отношением длины к поперечному размеру (более 10000). Для волокна характерна высокая степень молекулярной ориентации. Именно благодаря упорядоченности в расположении молекул волокна проявляют жёсткость и прочность и способны выдерживать высокие напряжения при растяжении, не подвергаясь при этом чрезмерно большим деформациям.

По происхождению волокна делятся на природные (натуральные) и химические.

Природные волокна образуются в природных условиях и подразделяются на волокна растительного, животного и минерального происхождения (хлопок, лён, шерсть, натуральный шёлк, асбест).

Химические волокна формируются из органических природных или синтетических полимеров и подразделяются на искусственные и синтетические.

Искусственные химические волокна получают из природных полимеров в результате полимераналогичных превращений по схеме

Полимер1 (сырьё) → Полимер 2 → Волокно

К искусственным волокнам относятся вискозные волокна, медноаммиачные, ацетатные и белковые волокна (казеиновое и зеиновое).

Синтетические химические волокна формируются из синтетических полимеров по схеме

Мономер → Полимер → Волокно

Классификация синтетических волокон приведена на рис.24.

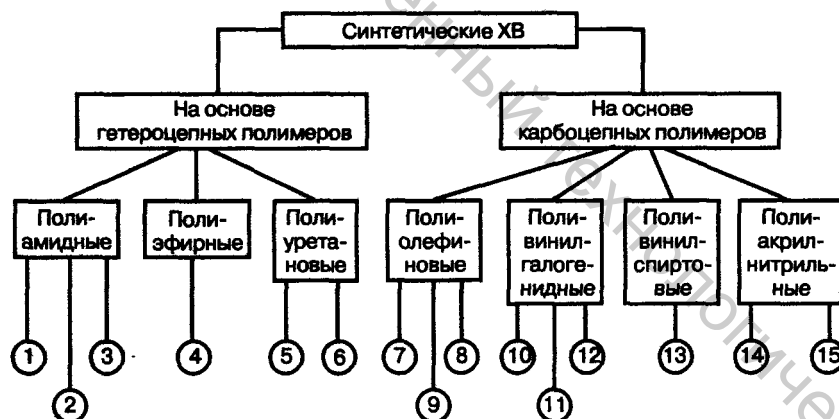


Рис. 24. Классификация синтетических волокон:

1 – капрон, 2 – анид, 3 – энант, 4 – лавсан, 5 – перлон-в, 6 – спандекс (лайкра),

7 – политен, 8 – моплен, 9 – полифайбр, 10 – хлорин, 11 – ацетохлорин, 12 – тефлон,

13 – винилон, 14 – нитрон, 15 – сополимеры

Синтетические волокна по прочности, стойкости к воде, свету, бактериям и насекомым, эластичности и способности защищать от холода часто превосходят волокна природного происхождения. Химики во многих странах мира непрерывно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качеств уже известных. Не отстают от них и технологи. Изменяя состав сырья и технологию его переработки, они улучшают качество тканей, и придают им ряд особых свойств, например, делают их водоотталкивающими или не теряющими форму. В результате на мировом рынке появляются новые марки тканей.

Применение волокон

В промышленности химические нити выпускаются в виде: *моноволокна* (одиночное волокно большой длины); *штапельного* волокна (короткие отрезки тонких одиночных волокон, скрученных методом прядения после формования);

комплексных (филаментных) нитей, состоящих из двух или более одиночных волокон, соединённых между собой скручиванием или склеиванием.

В целом около 70% всех производимых химических волокон потребляется текстильной промышленностью, производящей предметы народного потребления, и около 30% - в производстве изделий технического назначения.

По потребительским свойствам различают волокна трёх типов: повседневного спроса, безопасные и промышленные.

Волокнами повседневного спроса называют волокна, используемые для изготовления верхней и нижней одежды. В эту же группу входят волокна для изготовления белья, носков, рубашек, костюмов, женской одежды и др. Эти волокна должны обладать соответствующей прочностью и растяжимостью, мягкостью, негорючестью, поглощать влагу и хорошо окрашиваться. Типичными представителями этого класса волокон являются хлопок, лён, шёлк, шерсть, нейлон, капрон, полиэфиры и полиакрилонитрил.

Безопасными волокнами называют волокна, используемые для производства ковров, занавесей, чехлов для кресел, драпировок и др. Подобные волокна должны быть жесткими, прочными, долговечными и износостойкими. В качестве безопасных волокон используют ароматические полиамиды, полиимиды, полибензимидазолы и полиоксидиазолы. Однако при горении этих волокон наблюдается выделение токсических газов, поскольку в их молекулах содержатся атомы азота. Этому недостатка лишены ароматические полиэфиры.

Промышленные волокна используются в качестве армирующих наполнителей в композитах, основу (матрицу) которых составляет полимер, металл или др. вещества. Армирующие волокна обладают высоким модулем, прочностью, термостойкостью, жесткостью, долговечностью. Их используют для упрочнения таких изделий, как жесткие и гибкие трубы, трубки и шланги, для изготовления резинотехнических изделий и корда, а также в композиционных структурах, называемых волокнистыми и применяемых в конструкциях кораблей, автомобилей, самолетов и даже зданий. К этому классу волокон относятся ориентированные волокна ароматических полиамидов и полиэфиров, углеродные и кремниевые волокна.

Кроме волокон для армирования пластических масс к промышленным волокнам относятся:

- волокна для силовых конструкций (тросов, канатов, струнных изделий для спортивных материалов, рыболовных сетей и т.д.);
- волокна медицинского назначения: антимикробные (бактерицидные); для изготовления тромборезистентных кровеносных сосудов, шовных хирургических нитей с регулируемой скоростью рассасывания в организме; волокна, содержащие лекарственные препараты с пролонгированным их действием; полые волокна для гемодиализа (в аппаратах искусственная почка); влагопоглощающие волокна (вата, тампоны, хирургические скатерти и т.д.). Для изделий медицинского назначения применяют природные волокна (хлопок, лён, натуральный шёлк), искусственные (в основном вискозные) и синтетические (полиэфирные, полиамидные, поливинилспиртовые и др.).

12.3 Плёнки и плёночные материалы

Плёнка – это твёрдый тонкий слой, образующийся на поверхности в результате отверждения дисперсной системы. Особенностью пленок является то, что при практически бесконечной длине и большой ширине их толщина может быть всего лишь несколько тысячных долей сантиметра. К полимерным плёнкам относят обычно сплошные слои полимеров толщиной до 0,02 – 0,1 мм. Более толстые слои полимерных материалов называют листами или пластинами.

Плёнки используются преимущественно в двух направлениях: как упаковочные или изолирующие материалы и как плёнки-подложки, на которые наносятся вещества или препараты со специальными свойствами.

Упаковочные и изоляционные плёнки защищают предметы и продукты от внешних механических воздействий или воздействий среды, либо используются в виде изолирующих слоёв типа плёнок для парников, электроизоляторов и т.д.

Плёнки-подложки исполняют роль механического носителя. Их применяют для производства фото- и киноплёнок, магнитофонных лент, светофильтров, клеевых липких лент и т.д. В последнее время в связи с проблемой опреснения воды возрос интерес к тонким полимерным плёнкам, применяемым как полупроницаемые перегородки (мембранные фильтры).

Кроме того, большое количество полимеров используется в качестве плёнообразующих материалов для покрытий (плёнки, эмали, краски) и в качестве основы для клеев.

В зависимости от назначения к плёночным материалам предъявляются различные требования. Упаковочные материалы должны обладать достаточной прочностью на разрыв и раздир, а также эластичностью (устойчивостью к изгибам). Малая прочность на раздир ограничивает применение плёнок как конструкционных материалов. Но для большинства упаковочных и изолирующих плёнок механические свойства оказываются удовлетворительными для их практического использования. Регулирование эластических свойств достигается путём введения пластификаторов.

Требования, предъявляемые к плёнкам-подложкам, состоят не только в механической прочности на разрыв, но и в стабильности размеров. Особенно опасными для таких плёнок оказываются явления старения, приводящие к повышению хрупкости, снижению разрывной прочности и изменению размеров. Эти явления обуславливаются не только улетучиванием пластификаторов, но и деструкцией полимеров под действием тепла, света и других факторов.

Полимерные плёнки можно изготавливать из природных, искусственных и синтетических полимеров. Находят применение плёнки, изготовленные из белков, натурального каучука и некоторых других природных полимеров. К искусственным плёнкам относят плёнки, полученные на основе простых и сложных эфиров целлюлозы.

Самую большую группу полимерных плёнок составляют плёнки на основе синтетических полимеров. Среди них наибольшее применение получили

поливинилхлоридные, полиолефиновые, полиамидные, полиимидные, полистирольные и полиэтилентерефталатные плёнки.

Получение плёнок из полимеров основано на переводе полимера в вязкотекучее состояние путём его расплавления или растворения, создании на поверхности ровного жидкого слоя и фиксации полученной формы за счёт охлаждения или путём испарения растворителя.

12.4. Искусственная кожа

Искусственная кожа – это группа материалов, напоминающих кожу по внешнему виду или эксплуатационным свойствам и применяемую вместо натуральной кожи для изготовления обуви, одежды, головных уборов, дорожно-сумочных, галантерейных и некоторых технических изделий.

Различают следующие типы искусственной кожи: 1) плёночную искусственную кожу из синтетических полимеров без основы; 2) искусственную кожу на тканевой основе; 3) искусственную кожу на нетканой основе; 4) искусственная кожа из волокнистых и кожевенных волокон (типа картона).

Искусственная кожа без основы. К этой группе относятся искусственные кожи типа резины, используемые в основном для изготовления деталей низа обуви (подошвы, подметки, каблуки, набойки). Эта искусственная кожа представляет собой многокомпонентную композицию, состоящую из синтетического каучука, чаще всего бутадиен-стирольного, содержание которого колеблется от 30 до 70%, и наполнителя, мягчителя, вулканизирующего агента, стабилизатора и др. При производстве чёрных *микропористых резин* в качестве наполнителей применяют сажи, а в случае цветных резин – чаще всего каолин и белую сажу. Порообразование достигается введением в состав смесей органических порообразователей (порофор), распадающихся в процессе вулканизации с выделением азота. Микропористая резина почти не поглощает воду.

Для подошв обуви используют также искусственные кожи на основе пластифицированного поливинилхлорида, полиамидов, полиуретанов и др.

Искусственные кожи на тканевой основе. К этой группе относятся искусственные кожи, вырабатываемые на основе самых различных тканей и трикотажных материалов из всевозможных волокон. Такую основу пропитывают, а чаще всего на её поверхность наносится один или несколько слоёв полимерной композиции. Изнаночную сторону изделия можно оставить тканевой, закамуфлировать шерохованием или нанести на неё покрытие, содержащее парафиновое масло или силиконовую эмульсию.

Покрытие состоит из нескольких слоёв. Первый слой предназначен для сцепления с тканью, т.е. для грунтовки. В этих целях используют мягкие плёнообразующие вещества с хорошей адгезией к текстилю. После грунтовки наносят собственно покрытие, содержащее плёнообразователь, соответствующие пигменты и наполнители. Наиболее широко для нанесения покрытий применяют дисперсии поливинилацетата, поливинилхлорида,

полиакрилатов и синтетические латексы. После основного покрытия производят сушку и тиснение, а затем наносят защитный покрывной слой, образующий твёрдую, неклеящую поверхность. Этот слой, прежде всего, должен обеспечить водостойкость покрытия. Для этих целей применяются дисперсии поливинилхлорида, полиметакрилата или лаки на основе нитроцеллюлозы, полиуретана, акриловых либо карбамидных смол.

Искусственная кожа на тканевой основе, изготовленная с помощью дисперсий полимеров (поливинилхлорида, поливинилацетата и полиакрилатов), жёсткая и не пригодна для обуви, в ней нет пор, и она не дышит. Её используют для производства чемоданов, сумок, линолеума, защитной одежды, материалов типа клеёнки, подкладочных материалов для сумок, галантерейных изделий, портьерных тканей, наждачного полотна и др.

В обувной промышленности широко используют искусственную кожу на тканевой основе, изготовленную путём пропитки основы нитроцеллюлозной, карбамидоформальдегидной, латексной, поливинилхлоридной или другими композициями. Из кожи этого типа вырабатывают голенища сапог (кирза, акринит, шарголин и др.), подкладку для обуви, внутренние полужёсткие детали.

Искусственная кожа на нетканой основе. Такую кожу вырабатывают путём проклеивания нетканых изделий пастой поливинилхлорида с высоким содержанием пластификатора. В результате плёнка плавится и соединяет материал, который покрывают прозрачным или пигментированным раствором полиамида в спиртовой смеси. Её применяют для изготовления ремней (солдат, школьников и др.), для обивки мебели и сидений автомобилей, в производстве дорожно-сумочных изделий. Из-за низкой паропроницаемости и влагоёмкости в производстве обуви её применяют ограниченно.

В настоящее время за рубежом появилось много различных типов искусственной кожи для верха обуви (корфам, кларино и др.), вырабатываемых на нетканых изделиях. Многослойная волокнистая основа проклеивается небольшим количеством микропористого полиуретана и соединяется с другими слоями через расположенную в среднем сечении тонкую и очень малорастяжимую ткань, армирующую весь материал. Далее следует микропористый слой полиуретана с волокном и очень тонкая пористая лицевая плёнка из нитроцеллюлозных или полиэтилакрилатных композиций. Эти материалы можно считать лучшими из существующих типов искусственной кожи для верха обуви, хотя они тоже не лишены многих недостатков и в целом уступают натуральной коже, особенно по гигиеническим характеристикам.

Искусственная кожа на основе кожволокнистых материалов (типа картон). Такие материалы характеризуются волокнистой структурой, укреплённой связующими (проклеивающими веществами). Особенностью их производства является то, что не используют заранее сформованный холст. Сырьём для этого типа кожи служат целлюлозные, хлопчатобумажные волокна, получаемые размолотом утиля и отходов тканей от швейного производства, и кожевенное волокно, получаемое размолотом отходов

натуральной кожи. Полимер вводится в волокнистую массу в виде раствора или дисперсии. Проклеивание волокнистого материала осуществляют канифольными клеями, битумно-канифольными эмульсиями, натуральным и синтетическими латексами. Синтетические латексы способствуют получению эластичных изделий, свойства которых улучшаются при вулканизации. Гигроскопичность изделий можно повысить введением эмульсий воска или парафина.

Кожевенноволокнистые материалы вырабатываются как в виде листового или рулонного материала, так и в виде уже сформованных изделий. Применяют их в производстве обуви, главным образом для внутренних полужёстких деталей (стелек, подносков, задников, подошв для домашних туфель, и др.). Их также используют в производстве технических и дорожно-сумочных изделий.

Производство искусственной кожи на основе волокнистых материалов позволяет, с одной стороны, использовать отходы волокнистых материалов, а с другой – выпускать материалы, заменяющие натуральную кожу.

12.5. Клеи и клеевые материалы

Клеи (адгезивы) – растворы, дисперсии или расплавы преимущественно высокомолекулярных соединений природного или синтетического происхождения, применяемые для соединения различных материалов.

Метод получения неразъёмного соединения элементов конструкций при помощи клея называют *склеиванием*.

Клеи позволяют соединить детали по их контуру или по большим площадям, обеспечить герметичность, эластичность и прочность соединений без деформации соединяемых материалов, с незначительным увеличением их веса. Клеевые методы соединения материалов по сравнению с механическими имеют ряд преимуществ: упрощается технология изготовления изделий; применяются менее сложные машины; снижается себестоимость; отпадает необходимость в сквозных проколах в деталях; улучшается внешний вид и эксплуатационные свойства изделий. Поэтому клеевые методы находят широкое применение в технологических процессах и вытесняют ниточные, гвоздевые, винтовые, заклёпочные и др. соединения.

Прочность склеивания определяется главным образом двумя факторами: адгезией и когезией.

Адгезия – это явление сцепления двух или более разнородных материалов при их контакте (например, олова со сталью при лужении) или при помощи промежуточных слоёв (например, при склеивании подошвы с верхом).

Под когезией понимают прочность самой клеевой плёнки, обусловленной взаимным притяжением между макромолекулами клея.

Разновидностью адгезии является *аутогезия* – явление самослипания, наблюдаемое при контакте однородных материалов, например резины с резиной, каучука с каучуком и т.д.

При выборе клеевой основы клея (полимера) прежде всего надо учитывать химическую природу полимера и соединяемых материалов, а также обращать внимание на степень

полимеризации полимера, от которой в известных пределах зависит прочность на разрыв и хрупкость клеевого соединения. Как правило, рекомендуется использовать клеи на той же основе, что и у склеиваемых материалов. Для склеивания терморектопластов рекомендуются главным образом терморективные клеи. Универсальные клеи, например, эпоксидные, полиуретановые, полиакриловые могут быть использованы для склеивания различных материалов.

Клеевые материалы и их применение

Промышленностью выпускается широкий ассортимент клеев: клеи-расплавы, клеи-растворы, клеи-мастики, латексный клей, липкая лента, плёночные клеи и др.

Клеи-расплавы, плавкие клеи. Это термопластичные клеи, адгезионная способность которых проявляется при их плавлении и последующем охлаждении при комнатной температуре. Основой клея могут быть полиэфиры, полиамиды, полисульфоны, полиолефины и др. Кроме основы клеи-расплавы могут содержать различные модифицирующие добавки. Клеи-расплавы выпускаются промышленностью в форме лент, шнурков, плёнок, порошков, гранул, таблеток, шариков. Их применяют для скоростной сборки различных изделий в машиностроении, в производстве обуви, для упаковки мебели, полиграфической продукции и т.д.

Клеи-растворы. Это клеи, основа которых растворена в органических растворителях или воде. К таким клеям относятся клеи-растворы на основе термопластов и неорганические клеи-растворы, и клеи-дисперсии. Отверждение клея термопластичной природы при формировании клеевой прослойки происходит в результате испарения растворителя, а минерального – в результате превращения его в дисперсную систему с выделением твёрдой фазы и последующей конденсации в дисперсной системе.

Латексный клей. Это клей на основе натурального или синтетического латексов. Латексный клей применяют главным образом вместо резиновых клеев. Клеевые прослойки на основе латекса склонны к набуханию в воде, что снижает их прочность, однако после высыхания прочностные свойства клеевых соединений восстанавливаются.

Клеи-мастики применяют для приклеивания футеровочных плиток к строительным конструкциям, теплоизоляционных материалов к бетону, а также при укладке кровельных и напольных покрытий. Основу их составляют каучуки (полихлоропреновый, бутадиен-стирольный и др.), синтетические и природные полимеры (битум, поливинилацетат, канифоль и др.), к которым предъявляют также требования заполнять большие зазоры между соединяемыми поверхностями. Для придания повышенной вязкости и снижения усадки в их состав вводят значительное количество наполнителей (каолин, мел, цемент, технический углерод, кварцевая мука и др.). Кроме этого клеи-мастики могут содержать и другие модифицирующие добавки (пластификаторы, растворители, антисептики и т.д.).

Липкая лента содержит липкий слой, нанесённый на тонколистовую подложку из плёнки, фольги или ткани с одной или двух сторон. Липкий слой готовят на основе: полиизобутилена, синтетического каучука, этилцеллюлозы, полиакрилатов и др. полимеров. Он может содержать синтетическую смолу, придающую ему адгезионную способность, пластификатор, наполнитель и другие ингредиенты. Выпускают липкие ленты разной ширины, смотанные в рулон. Они прилипают к различным поверхностям при лёгком нажатии руки.

Липкие ленты применяют для временного крепления деталей при их сборке и обработке, электроизоляции проводов, защиты поверхностей, не подлежащих окраске или обработке, герметизации стыков и щелей, склеивания плёнок, защиты поверхностей от коррозии и др. целей.

Плёночный клей представляет собой твёрдый клей, имеющий форму плёнки. Основу клея составляют реактопласты или термопласты. Плёночный клей может быть армирован тканью или сеткой, или нанесён на подложку.

Особенно широко используют плёночный клей при изготовлении одежды. Для *обработки краёв и срезов* деталей одежды с целью предохранения их от растяжения и осыпания, выполнения потайных швов и различных клеевых соединений применяют клеевую паутинку, клеевую нить, клеевые плёнки и сетки. Эти клеевые материалы получают из расплава полимеров (сополиамида, полиэтилена, полипропилена и др.) методом аэродинамического формования.

Для придания деталям одежды требуемой *формоустойчивости* применяют термоклеевые прокладочные материалы. Их получают путём нанесения на одну из сторон прокладочного материала (ткани, трикотажа, нетканого полотна) клеевого покрытия из термопласта.

Различают клеевые покрытия с точечным или сплошным нанесением термопластичных полимеров. Термопластичные полимеры для нанесения точечного клеевого покрытия используются в виде порошков определённой степени дисперсности, что определяет равномерность распределения клеевых точек по поверхности, и в виде паст, полученных на основе порошков. Термоклеевые прокладочные материалы применяют для дублирования крупных и мелких деталей изделий, как по всей поверхности, так и по отдельной её части. Выбор клеевых материалов для изготовления одежды оценивается показателями качества образующихся клеевых соединений, которые зависят от вида и свойств материалов одежды, химического состава, физико-химических и физико-механических свойств полимера и вида оборудования, применяемого для склеивания.

12.6. Эластомеры (каучуки и резины)

Эластомерами называют полимеры и материалы на их основе, обладающие высокоэластическими свойствами во всём диапазоне температур их эксплуатации.

В эластомерах сочетаются механическая прочность и высокая эластичность, т. е. способность к большим обратимым деформациям. Эти свойства особенно необходимы изделиям, подвергающимся многократно повторяющимся переменным нагрузкам (например, автомобильные шины). К эластомерам относятся каучуки и резины на их основе.

Резины (вулканизаты) – продукты вулканизации каучука. Они, как и каучук, способны к большим обратимым деформациям, обладают более высокой прочностью, чем натуральный каучук, и рядом других ценных свойств.

Резины получают из композиций, которые называются резиновыми смесями. В состав резиновых смесей, кроме каучука, входят другие ингредиенты: вулканизаторы (сера-3% и др. вещества), ускорители процесса вулканизации (дифенилгуанидин, тиурам, альтакс, каптакс и др.), противостарители (антиоксиданты, светостабилизаторы, противоутомители), пластификаторы, наполнители, красители, пластики и др.

Наполнители занимают существенную долю общего объёма резиновой смеси (чаще всего 10 – 25%) и делятся на активные и инертные.

Наполнители, улучшающие свойства резин, называются *активными*. К ним относятся: сажа (технический углерод), двуокись кремния (белая сажа), оксид цинка, силикаты металлов (тальк), синтетические полимеры, лигнин. Наполнители, которые не изменяют, а в некоторых случаях даже несколько ухудшают свойства резин, называют *инертными*. К инертным наполнителям относятся: мел, каолин, гипс, сульфат бария и др.

Пластификаторы (мягчители) улучшают технологические свойства резин, облегчают их обработку и обеспечивают возможность увеличения содержания наполнителя. В качестве пластификаторов используются продукты переработки нефти (мазут, гудрон, парафины), вещества растительного происхождения (канифоль), жирные кислоты (стеариновая, олеиновая), фталаты и другие.

Выбор каучука и ингредиентов, подбор их количественного соотношения в смеси позволяет получать резины с заранее заданными свойствами. Например, варьируя количество вулканизатора в смеси, можно получать мягкую или твёрдую резину и эбонит. Вводя порофоры, можно изготовить пористую резину. Губчатая резина получается путём введения солей, которые после вулканизации вымываются.

Промышленность синтетических каучуков и резинотехнических изделий занимает важное место в экономическом потенциале всех индустриально развитых стран. Промышленностью выпускается более 80 наименований и марок синтетических каучуков, десятки тысяч наименований

резинотехнических изделий, которые используются практически во всех отраслях народного хозяйства. По назначению резинотехнические изделия принято делить на следующие группы:

1. Передаточные элементы устройств для перемещения материалов (транспортёрные ленты, рукава, трубки).
2. Гибкие связи передач (приводные ремни, ленты) и эластичные соединения узлов машин и аппаратов (муфты).
3. Уплотнительные соединения (сальники, кольца, мембраны, прокладки) и амортизирующие детали (буфера, подвески, амортизаторы, втулки).
4. Электроизоляционные изделия и детали (аккумуляторные банки, пластины, трубки).
5. Воздухо- и водоплавательные средства (оболочки аэростатов, надувные лодки, плоты, понтоны).
6. Пневматические строительные конструкции (сборно-разборные сооружения и здания).
7. Средства защиты (противогазы, респираторы, защитные костюмы).
8. Пыле- и грязезащитные детали (чехлы, ковры, колпаки).
9. Изделия бытового назначения, санитарно-гигиенические и изделия медицинского назначения, обувь и элементы для неё.

Огромное народнохозяйственное значение этих отраслей определяется комплексом уникальных свойств каучуков и получаемых из них резиновых изделий и невозможностью замены их изделиями из других материалов.

ЛИТЕРАТУРА

Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Под ред. А. И. Ермакова. – изд. 30-е, исправленное – Москва : Интеграл – Пресс, 2006. – 728 с.

Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов – 2-е изд., исправленное / Я. А. Угай.– Москва : Высшая школа, 2000. – 527 с.

Суворов, А. В. Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб : Химия, 1995, – 463 с.

Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для студ. хим.–технол. спец. вузов / Н. С. Ахметов. – Москва : Высшая школа, 1981. – 679 с.

Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. – 6-е изд. стереотип. / И. И. Грандберг.– Москва : Дрофа, 2004. – 672 с.

Артеменко, А. И. Органическая химия : учебник для строит. спец. вузов – 3-е изд., перераб. и доп. / А. И. Артеменко. – Москва : Высшая школа, 1994. – 560 с.

Писаренко, А. Н. Курс органической химии : учебник для студ. нехим. спец. вузов / А. Н. Писаренко, З. Я. Хавин. – Москва : Высшая школа, 1985. – 527 с.

Петров, А. А. Органическая химия : учебник для вузов / А. А. Павлов, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва : Высшая школа, 1981. – 592 с.

Бенкс, Дж. Названия органических соединений : Дж. Бенкс. / пер. со 2-го англ. изд. В. М. Потапова. – Москва : Химия, 1980. – 302 с.

Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения : учебник для студентов вузов / В. В. Киреев. – М. : Высшая школа, 1992. – 391 с.

Тугов, И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для студ. хим. – технол. спец. вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 431 с.

Кулезнёв, В. Н. Физика и химия полимеров : учебник для студ. хим.-технол. спец. вузов / В. Н. Кулезнёв, В. А. Шершнёв. – Москва : Высшая школа, 1988. – 313 с.

Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения : учебник для студ. хим. фак. вузов – 3-е изд. перераб. и доп. / А. М. Шур, - Москва : Высшая школа, 1981. – 656 с.

Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров : учеб. пособие для вузов – 2-е изд. исправл. и доп. / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М. : Химия, 1996. – 432 с.

Павлов, С. А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха : учебник для студ. вузов лёгкой пром-ти – 2-е изд. перераб. и доп. / С. А. Павлов, И. С. Шестакова, А. А. Касьянова. – Москва : Лёгкая индустрия, 1976. – 528 с.

Энциклопедия полимеров : в 3 т. – Москва : Сов. Энциклопедия, 1977. – 3 т.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. Основные понятия	5
2. Минеральные ресурсы	6
3. Классификация материалов	10

Часть I. МАТЕРИАЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Глава 1. *МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ*

1.1. Положение металлов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева и электронное строение атомов	12
1.2. Связь периодичности свойств элементов со строением атома	17
1.3. Физические свойства металлов и особенности их внутренней структуры	20
1.4. Химические свойства металлов	22
1.5. Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)	25
1.6. Химические источники тока	28
1.7. Химические свойства оксидов и гидроксидов металлов	31
1.8. Общие способы получения металлов	33
1.9. Электролиз электролитов	34
1.10. Получение металлов высокой чистоты	39

Глава 2.

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ

2.1. Классификация сплавов	41
2.2. Важнейшие сплавы железа	42
2.3. Алюминий и его сплавы	47
2.4. Медь и её важнейшие сплавы	49
2.5. Коррозия металлов и сплавов	50

Глава 3.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

3.1. Общая характеристика неметаллов	55
3.2. Углерод и его важнейшие неорганические соединения	58
3.3. Кремний и его важнейшие соединения	64

Часть II. МАТЕРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Глава 4.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

4.1. Предмет органической химии. Основные положения теории химического строения органических соединений	71
4.2. Классификация органических соединений	74
4.3. Виды изомерии органических соединений	76
4.4. Гомологические ряды. Углеводородные радикалы	81
4.5. Номенклатура органических соединений	83
4.6. Типы химической связи	86
4.7. Валентные состояния атома углерода. Гибридизация	89
4.8. Характеристика ковалентной связи	91
4.9. Взаимное влияние атомов в молекуле	92
4.10. Типы органических реакций	95

Глава 5.

УГЛЕВОДОРОДЫ

5.1. Алканы (предельные или насыщенные УВ, парафины)	99
5.2. Алкены (этиленовые углеводороды)	106
5.3. Алкины (ацетиленовые углеводороды)	111
5.4. Алкадиены (диеновые углеводороды, диены)	116
5.5. Арены (ароматические углеводороды)	119

Глава 6.

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

6.1. Спирты (алкоголи)	126
6.2. Фенолы	133

Глава 7.

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

7.1. Альдегиды и кетоны	137
7.2. Карбоновые кислоты	146
7.3. Замещённые карбоновые кислоты	162

Часть III. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глава 8.

*ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
(ПОЛИМЕРАХ)*

8.1 Основные понятия о высокомолекулярных соединениях	171
8.2 Особенности структуры полимеров	174
8.3 Основные отличия полимеров от низкомолекулярных веществ	183
8.4 Классификация высокомолекулярных соединений	184

Глава 9.

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

9.1 Цепная полимеризация	196
9.2 Важнейшие карбоцепные полимеры	208
9.3 Ступенчатая (миграционная) полимеризация	214
9.4. Поликонденсация	215
9.5 Важнейшие гетероцепные полимеры	218

Глава 10.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

10.1. Классификация химических реакций полимеров	230
10.2. Реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации	230
10.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (межмолекулярные реакции)	232
10.4. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (реакции деструкции)	235
10.5. Структурная модификация	241

Глава 11.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

11.1. Гибкость макромолекул	243
11.2. Физические состояния аморфных полимеров	244
11.3. Пластификация полимеров	247

Глава 12.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

12.1. Пластические массы (пластмассы или пластики)	250
12.2. Химические волокна	252
12.3. Плёнки и плёночные материалы	254
12.4. Искусственная кожа	255
12.5. Клеи и клеевые материалы	257
12.6. Эластомеры (каучуки и резины)	260

Литература

Содержание

262

263