Структурна теория

След въвеждането и изясняването на понятието молекула възниква въпросът за нейната "анатомия" т.е. за начина, по който атомите са свързани и подредени в молекулата.

В средата на миналото столетие не било ясно дали молекулите на химичните съединения са съвкупност от атоми, които се движат хаотично, без да се подчиняват на някаква закономерност, или атомите, свързани в молекули, са подредени по строго определен начин в пространството, т.е. молекулите имат точно определен химичен строеж.

Решението на този основен проблем е било свързано със следните въпроси, на които теорията е трябвало да даде отговор:

- Ако молекулата представлява система от свързани по точно определен начин атоми, т.е. ако тя има определен строеж, кой е главния, основният признак, кой го определя?
- От какво зависят химичните и физичните свойства на веществата?
- Възможно ли е да се установи строежат на молекулите и ако е възможно, с какви средства, по какъв начин? Може ли този строеж да се изрази с химична формула?

Отговор на всички тези въпроси дава теорията за строежа на химичните съединения – структурната теория, създадена от именития руски учен А.М.Бутлеров.

Основното и най-важното понятие в теорията за строежа на химичните съединения е понянието химична структура. То определя и името на теориятаструктурна теория. Това понятие е въведено в химията от Бутлеров и буквално преведено от латинската дума structura означава строеж или устройство. Отнесено за молекулата, от изразява химичния и строеж.

Понятието структура е приложимо не само за молекулите на органичните, но и за молекулите на неорганичните вещества. Структурната теория е обща теория за строежа на всички химични съединения независимо от техния състав и произход.

1.Предпоставки за създаване на структурната теория.

За създаването на всяка теория, както за всяка теория има предпоставки които определят нейното възникване и развитие. Осовни предпостявки за създаването на структурната теория са следните

- 1. В химята вече бяха известни голям брой органични и неорганични съединения, на които беше известен както качествения така и количествения състав. Известно е, че качествения и количествения състав се описва с емпирични формули. Емпиричната формула ха водата е H2O т.е. водата е изградена от водородни и кислородни атоми и съотношението между атомите е 1:2 а съотношението на масите 1:8
- 2. Утвурждаване на учението за валентноста.

Понятието валентност е въвудено от Франкланд през 1853 година. Според Франкланд валентноста се нарича свойството на атомите на един химичен елемент да се съединяват или да заместват точно определен брой атоми от другите химични елементи.

Особенно важна предпоставка за създаването на структурната теория беше установеният от Кекуле факт, че въглерода в почти всички органични съединения е от четвърта валентност

3. Откриването на способноста на въглеродния атом да образува вериги.

Въглеродните вериги могат да бъдат отворени и затворени /циклични/.Отворени въглеродни вериги са тези, които не съдържат само първични въглеродни атоми.Отворените вериги биват прави или разклонени.Прави вериги са тези, които съдържат само първични и вторични въглеродни атоми, а разклонени, които съдържат поне един трети или поне един четвърти въглероден атом:

Веригата, която съдържа по-голям брой въглеродни атоми, се нарича главна, а свързаната с нея странична:

Първични въглеродни атоми са тези атоми, които са свързани непосредствено само с един въглероден атом, вторични – които са свързани непосредствено с два въглеродни атома, третични – с три въглеродни атома и четвъртични – с четири въглеродни

атома.

Затворените вериги в зависимост от броя на въглеродните атоми биват три, четири, пет, шест, и т.н. атомни:

бутан 2 метил пропан

4.Една от най-важните предпоставки за създаването на структурната теория е откриването на явлението изомерия.В химията вече беше известен закона за постоянния състав на химичните съединения /закон на Пруст/.Според него всяко химично съединение има точно определен качествен и количествен състав, който се описва с емпирична формула.Химиците приеха че и обратното е вярно — на точно определен качествен и количествен състав съответства сано едно съединение.В началото на миналия век бяха открити ващества, които имат еднакъв качествен и количествен състав, но различни свойства.По предложение на Берцелиус тези съединения били наречени изомери, а явлението изомерия.Със структурната теория създадена от Бутлеров можем да обясним структурната изомерия.Структурната изомерия бива верижна и позиционална.Верижната изомерия се дължи на способноста на въглеродния атом да образува както прави рака и разклонени вериги, например при бутана са възможни следните изомери:

При пентана са възможни следните верижни изомери:

$$(1)$$
 H_3C — H_2C — H_2C — CH_3 — CH_3 — CH_2 — CH_3 — $CH_$

Позиционалната изомерия, може да се дължи на различното място на сложните връзки или на различното място за заместителите. Позиционната изомерия от първия вид /дължаща се на мястото на сложната връзка/ е характерна за ненаситените съединения. Например при бутана има два позиционни изомера:

(1)
$$H_2C$$
 = CH CH_2 CH_3 (2) H_3C — HC = CH — CH_3 1 бутен

При пентена има също два позиционни изомера:

Позиционните изомерия от втория вид се среща при почти всички производни на въглеводородите и ароматните въглеводороди. Например при хомолозитена бензола, при който има два заместителя, са възможни три позиционни изомера:

орто диметил бензол (о-диметил бензол)

мета диметил бензол (m-диметил бензол) пара диметил бензол (р-диметил бензол)

Ако заместителите са три позиционни изомери са също три — вицинален /V/, асиметричен /AS/, и симетричен /S/

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

Позиционни изомери определящи се от мястото на заместителя са и следните съединения:

2. <u>Същност на структурната теория – основни</u> приложения

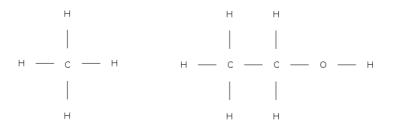
Основните си идеи създателят на структурната теория А.М.Бутлеров излага през 1861 година.В окончателен вид той развива структурната си теория в учебника си по органична химия.

Основната си идея при създаване на структурната ория е, че молекулната структура е познаваема.

Тя може да бъде определена чрез изучаване на физичните и химичните свойства на веществото. Обратното — ако е познат строежа на молекулата, могат да се предскажат свойствата и.

Основните положения на структурната теория могат да бъдат формулирани по следния начин:

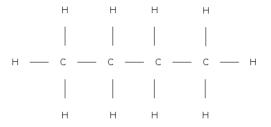
1.Атомите, които образуват молекулата на едно съединение, не са разположени безпорядъчно, а са свързани по точно определен начин.Стороежът на молекулата на едно съединение може да се изрази с една единствена формула.Химичните формули, в които са отбелязани последователноста на свързване на атомите в една молекула и тяхната валентност се наричат структурни формули.Например структурната формула на водата е H – O – H на метана и етиловия алкохол е :



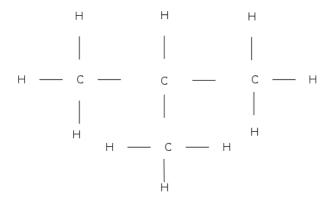
Много често вместо структурните формули се използват така наречените ирационални формули, в които някои от валентните черти се изпускат. Рационалната формула на етиловия алкохол е :

2.Второ основно положение

Свойствата на веществото се определят от структурата на молекулата, а не само от вида и броя на атомите в нея. Например изомерите съединения на атомите в нея. Например изомерните съединения имат еднакъв качествен и количествен състав, но различни свойства, което се дължи на различния строеж. Главния най съществен признак, който определя структурата на молекулите, а следователно и свойствата им, е последователноста на свързване на атомите. Например в бутана последователноста на свързване на атомите е следната:



а в 2 метил пропана е следната:



Макар, че качествения и количествения състав на двете съединения е еднакъв С₄Н_{10,} атомите са свързани в различна последователност и двете съединения имат различни свойства.

Бутана има температура на кипене t-0.5C а 2метил пропана — 12С Ацетонът /пропанон/ и пропанала също имат еднакъв качествен състав /а и количествен/ C_3H_6O , но различната последователност на свързване определя и различие в свойствата

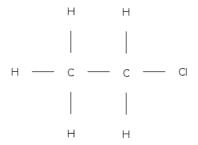
Алдехидът се окислява лесно дори и от слаби окислители, докато кетоните се окисляват много трудно, само от много силни окислители

$$C_2H_5$$
 — C + Ag_2O — C_2H_5 — C + 2 Ag_2O

3. Трето основно положение

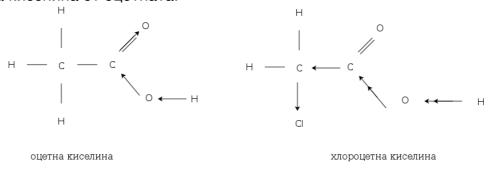
Химичните отнасяния на атомите и на атомните групи в молекулата се определят не само от атомите, с които те са свързани непосредствено. Тези отнасяния зависят и от атомите и атомните групи, с които не са свързани непосредствено, т.е. от атомите, които не се намират в най – близко съседство с тях.

Това положение на структурната теория е известно като "взаимно влияние на атомите и атомните групи". Например в молекулата на едно хлоретана



водородните атоми, които се намират при въглеродният атом, свързан с хлорния атом имат различни свойства от водородните атоми, свързани с другия въглероден атом. Това се дължи на влиянието на хлорния атом.

С влиянието на атомите в молекулата се обяснява и факта, че хлороцетната к-на е по – силна киселина от оцетната.



Под влияние на хлорния атом връзката H-O-B хлороцетната к-на става по-силно полярна от колкот ое връзката H-O-B оцетната киселина.

3. Развитие на структурната теория. Електронни представи за строежа на органичните съединения

Още Бутлеров посочва, че неговата теория се нуждае от развитие. С нея не могат да се обяснят голяма част от стойствата на органичните съединения. Не може да се обясни пространствената изомерия — оптична и геометрична изомерия.

Първи етап в развитието на структурната теория представляват въвеждането на стереохимичните представи в химията. Ло-Бле и Вант Хоф създадоха стереохимичната теория основното положение, на която гласи.

Четирите валентни черти на въглеродния атом са насочени в пространството така, че техните краища да съвпадат с върховете на един правилен тетраедър, в чийто център се намира въглероден атом. Четирите валентни черти на въглеродния атом сключват помежду си ъгъл от 109,23 градуса. С тетраетричния модел на въглеродния атом може да се обясни оптичната изомерия. Тя се появява, когато в органичното съеднения има асиметричен въглероден атом. Асиметричен въглероден атом е такъв въглероден атом, ветирите валенции, на които са свързани с различни заместители. В тези случаи, в следствие на тетраетричното разположение на заместителите молекулата не е симетрична, т.е. няма равнина, ос или център на симетрия. Ако такава молекула поставим пред огледало, молекулата и огледалния образ не са еднакви, т.е. те се отнасят както лявата към дясната ръка. Предметът и огледалния образ са два изомера.

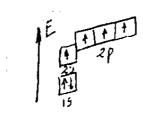
Те имат еднакви физични и химични свойства. Отличават се само посоката, в която въртят поляризираната светлина. Единият изомер върти равнината на поляризираната светлина на ляво, а другия на дясно



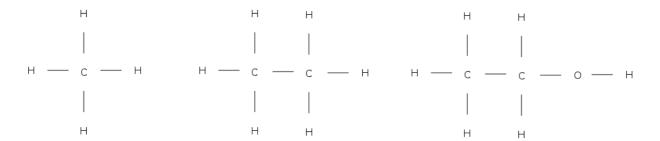
Втори етап в развитието на структурната теория е въвеждането на електронните представи.

Знаем, че въглерода има пореден номер 6 следователно в електронната обвивка има 6 елекрона. Електронната конфигурация на въглерода в нормално състояние е

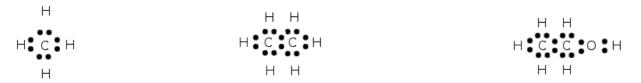
Вижда се, че въглеродния атом има 2 единични електрона, следователно ще бъде от 2ра валентност. Но ние знаем, че в органичните съединения въглерода е почти винаги от 4та валентност. Това се обяснява с факта, че в органичните съединения въглеродния атом се намира във възбудено състояние — електонната двойка от 2S под слоя се разкъсва и единия електрон преминава в 2P подслоя като променя спина си:



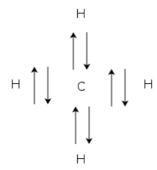
В последния електронен слой има 4 единични електрона, които могат да участват в образуване на четири ковалентни връзки. Следователно валентната верта изразява една електронна двойка, която свързва два атома. Както във всяка ковалентна връзка двата електрона трябва да бъдат с противоположни спинове. Структурните формули могат да се означат като се заменят валентните черти в електронните двойки. Така написаните формули се наричат електронни формули. Структурните формули на метана, етана, етиловия алкохол са следните:



Електронните формули на горните съединения ще бъдат:



Ако искаме да означим, че в електронната двойка двата електрона са с противоположни спинове ще получим следната формула:



Хим. връзка, която се осъществява посредством една или повече ел. Двойки се наричат ковалентни (В орг. х-я повечето от хим. връзки са ковалентни.) Ковалентната връзка може да бъде полярна и неполярна.Когато се свързват два еднакви атома връзката е неполярна.Например въглерод – въглерод /С-С/.Почти неполярна е връзката когато двата атома имат приблизително еднаква електроотрицателност.Напр.с-н,ако два атома имат различна електроотрицателност,електронната двойка се разполага несиметрично – по близо до атома с по – голяма електронна отрицателност,в следствие на което електронната пестата при този атом се повишава и той се настоварва с частичен отрицателен товар (от)

Атомът с по-малка електроотрицателност се натоварва с частичен положителен товар $(\sigma^{\scriptscriptstyle +})$.

Полярноста на връзката може да се означи по следните начини:

$$C: O C^{\sigma_+} \rightarrow O^{\sigma_-}$$

Химичната връзка която се осъществява посредством една електронна двойка се нарича проста връзка:

C - C	H – H	C – H
C : C	H:H	C : H

Химичната връзка която се осъществява посредством една електронна две или три електронни двойки се нарича сложна връзка:Тя бива двойна,нампример връзката:

$$C = C$$
 или $C :: C$, $C = O$ или $C :: O$

И тройна:

Простите ковалентни връзки се означават с гръцката буква σ (сигма). Такива са връзките във водородната молекула, както и връзките в метановите въглероди

H - H	H : H
C – H	C : H
C - C	C : C

(постави знак за сирма)-връзките се харектеризират с голяма здравина или енергия. Енергия на връзката е енергията, необходима за разкъсването и до получаването на свободни радикали или атоми. Тя се изразява в kλ/mol *. Друга характерна особенност (постави сирма знака)-връзките е ,че електронната двойка, която ги осъществява, е локализирана между двтата атома. Това ще рече, че електроните се еднакво притежание и на двата атома.

Със електронните представи може да се обясни и взаймното влияние между атомите и атомните групи в молекули. Ако в дадена многоатомна молекула има една полярна връзка, тя причинява последователна намаляваща полярнизация на съседните неполярни ковалентни връзки. Този ефект се нарича поляризац Иенен ефект. Така нампример в молекулата, съдържаща в края на въглеродната верига свързан хлорен атом връзката $C^{\sigma_+} \to C^{\sigma_-}$ е полярна и причиненият от нея поляризационен ефект се изразява по следния начин:

$$C^{\sigma 3+} \rightarrow C^{\sigma 2+} \rightarrow C^{\sigma 1+} \rightarrow C^{\sigma^-}$$
 където $\sigma^+_1 + \sigma^+_2 + \sigma^+_3 = \sigma^+ = -\sigma$ и $\sigma^+_1 > \sigma^+_2 > \sigma^+_3$

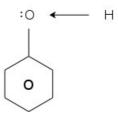
Т.е. полярнизационня ефект отслабва по дължината на веригата. Взаймодействието пък между свободна неподелена електронна двойка и пелектроните или м/у п и пелектрони

* При образуването на химичната връзка се отделя същото количество енергия . За разлика на (σ)-връзката между два въглеродни атома в молекулата на етана

$$H_3C: CH_3 \rightarrow 2 H_3C^{\circ}$$

Е необходима енергия, равна на 348 kJ/mol. Се нарича делокализационен ефект. Такъв е ефекта при фенола. В следствие на делокализационния ефект се увеличава електроннаата плътност при въглеродните атоми на орто (о), Мета(m) и

пара (р) място:



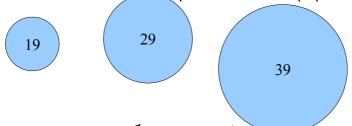
С делокализационния ефект се обяснява защо хидроксилната група Ориентира електрофилните заместители на орто (о) ,Мета(m) и пара (р) място: т .е. обяснява се влиянието на хидроксилнта група върху бензолното ядро.Бензолното ядро също влия в/у хидроксилната група в следствие въжможноста за

делокализиране

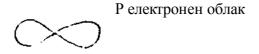
(делокализация) с бензолното ядро електронната плътност при кислородния атом намалява. Той привлича по-силно към себе си електронната двойка и връзката водородкислород (О-Н) става по – силна полярна от колкото в алкохолите например.

В резултат на електронните ефекти се обяснява влиянието на бензолното ядро върху полярноста на връзката водород. Кислород (О-Н) и засиления кисилинен характер на фенола.

Нов етап в развитието на структурната теория е въвеждана на кватовомеханичните представи. Образуването на химична връзка може да се представи нагледно като въведе понятието електронен облък. Електронен облък представлява онази част от пространството между атомите в която вероятността да се намират електроните е най-голяма около 90%. Всеки електронен облък се характеризира с големина, форма и плътност, а понякога и насоченост например електронните в сподслоевете имат електронен облък с форма на сфера.



Във р подслоевете електронните облъци имат формата пространствена осморка:



Във α подслоя електронните облъци имат форма на пространствена детелина:



Образуването на химична връзка се обяснява с препокриването на електронни облъци в следствие на което електронната гъстота между двата атома се повишава. В зависимост от начина на препокриване на електронните облъци, връзки те биват сигма (знак за сигма) и пи (π).

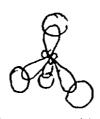
(знак за сигма) връзките се образува когато се припокриват два s електронни облъка, s и р електронни облъка два хибридизирани облъка и т.н. Припокриването на 2 р електронни облъка трябва да става надлъжно на оста свързаща атомните ядра.

Образуването на т връзка става когато се припокрият р електронни

облъци напречно на оста свързваща атомните ядра.

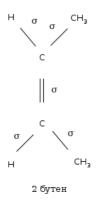
Шп нататъчното развитие на квантово механичните представи е въвеждането на понятието хибрилизация.При въглеродния атом са възможни sp³, sp² и sp хибрилизация.

В следствие на взаймодействието между s и р електронни облъци се получават хибридни облъци които имат форма на изродена пространственна осморка. С хибридизацията се обяснява пространствения строеж на органичните съединения. Алкалните имат тетраетичен строеж ,защото въглеродните атоми са в състояние на sp³ хибридизация при която четеритехибридни облъка са насочени към върховете на правилен тетраедър и сключват ои между си ъгъл от 109°28'



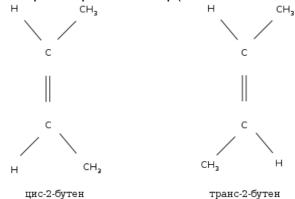
Въглеродни атому свързани с двойна връзка са в състояние на хибридизация. Трите хибридни облъка лежат в една равнина и сключват по между си ъгъл от 120°.

Със това се обяснява равнинния строеж ма етилена,и наличието на геометрична изомерия при съединенията съдържащи двойни връзки.Тя съочествува в случаите когато заместителите при всеки въглероден атом от двойната връзка са различни. Наприемер в бутена



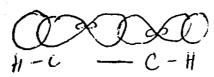
Ако през въглеродните атому от C=C групата прекараме равнина,перпендикулярна на първата, групите остават от една страна на втората равнина. това е един от възможните изомери на 2-бутена, наречени Цисизомер (от лат. Cis – от една страна).

Другият изомер е този в който - групите са разположени от двете страни на втората равнина. Той се нарича транс-изомер(от лат. Trans – през):



Цис-изомера е този изомер в който двата заместитела са разположени от едната страна на равнината определяща се от двойната връзка. Транс-изомера е изомер в който заместителите са от две страни на равнинната определяща се от двойната връзка.

Въглеродните атоми свързани е тройна връзка са в състояние на SP хибридизация. Двата хибридни облъка сключват по между си ъгъл от 180° т.е. лежат на една права линия. Това обяснява линейния строеж на ацетила



Простанствения строеж на молектулата може да се

изрази чрез пространствени формули или чрез модели които различни атому са представени с топки които имат различни цветове. Например пространствената формула на метана е следната

т.е. той представлява един тетраедър.При свързването на

два

въглеродни атома с проста връзка тетраедрите има общ

връх,

при свързване с двойна връзка – общ ръб.

Наситени въглеводороди (алкани)

1. Хомоложен ред на метановите въглеводороди – изомерия електронен строеж, - връзки.

Най-простия клас органични съединения са въглеводородите. Те са съединения, който молекула си съдържат само въглеродни и водородни атоми. В зависимост от вида на връзките е молекулите си те биват наситени, ненаситени и ароматни, а в зависимост от вида на въглеродната верига: мастни и циклични.

Наситените въглеводороди са съединения в които въглеродните атоми са свързани само със връзки. Най-простия наситен въглеводород е метана . Има още много въглеводороди, които построеж и свойства шриличат на него. Те се наричат метонови въглероди (алкални, парафини). Алканите са мастни въглеродни (не отворена верига). Първия член на алканите е метана. При взаимодействие на еднохлорметан с натрий се получава натриев хлорид и въглеводород с състав ().

Установено е ,че реакцията протича по следния начин (механизъм):

$$Na^\circ + H_3C$$
 — CI — H_3C $^\circ + Na^+$: CI° метилов радикал H_3C $^\circ + ^\circ Na$ — H_3C^- : Na^+ метилнатрий H_3C^- — : $Na^+ + CI$ — CH_3 — H_3C — CH_3 + Na^+ : CI° етан

Сумарно реакцията се изразява по следния начин:

$$H_3C - CI + 2 Na + CI - CH_3 \rightarrow 2 NaCI + H_3C - CH_3 (C_2H_6)$$

В молекулата на етана двата въглеродни атома са свързани непосредствено помежду си.

Ако взаимодействието между еднохлорметан и натрий се извърши в присъствието на еднохлоретан ,освен разгледаната по-горе реакция протичат още две реакцик по същия начин механизъм, Сумарното се изразява с уравненията:

$$H_3C-CI+2$$
 Na + $CI-CH_2-CH_3 \rightarrow 2$ NaCI + $H_3C-CH_2-CH_3$ пропан

Чрез този метод, наречен метода Вюрц могат да се получават и други, по-висши молекули метанови въглеводороди т.е. с по-голям брой въглеродни атоми (7 и т.н.)

в молекулата.

Ако се наредят тези въглеводороди по възходящ ред на молекулите им маси,се получава ред от съединения,чии то молекули имат еднакъв качествен състав притежават сходни химични свойства,физични свойства се изменят правилно и всеки два съседни члена се отличават с по една метиленова група

Такъв ред се нарича хомоложен ред.Отделните членове на реда се наричат хомолози а явлението хомология.! Хомоложния ред на алканите е следния

CH₄	метан
C_2H_6	етан
C_3H_8	пропан
C_4H_{10}	бутан
C_5H_{12}	пентан
C_6H_{14}	хексан
C_7H_{16}	хептан
C_8H_{18}	октан
C_9H_{20}	нонан
$C_{10}H_{22}$	декан
C_nH_{2n+2}	алкани (парадини, метанови въглеводороди)

Първите четири члена имат правилни наименования. Наименованията на следващите в-ди се образуват от корема

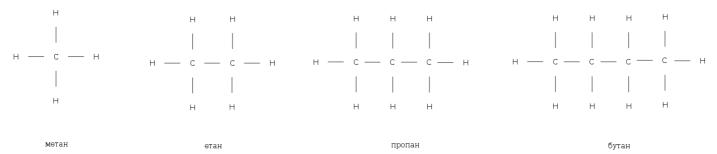
на

гръцкото или латинското числително име, което съответства на броя и

въглеродните

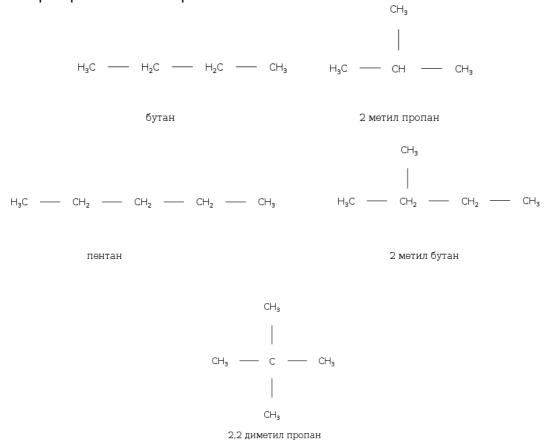
атоми и надставката - ан.

Алканите са най-богатите на водород въглеводород. Структурните формули на алканите се получават като спазваме валентноста на въглеводородите и водородните атоми. Въглерода както във всички (органични алкални съединения) е от четвърта валентност, а водорода от първа.



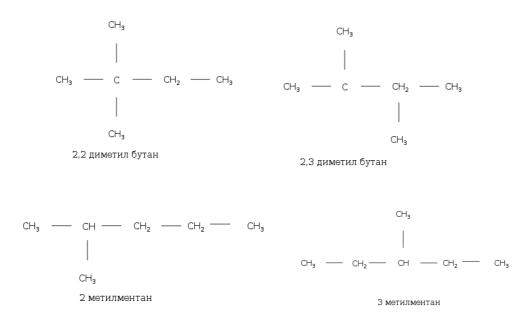
При алканите има само верижна изомерия. Осен прави, въглеродните атоми могат да образуват и разклонени вериги. Изомерията се определя от способността на въглеродните атоми да образуват както прави, така и разклонени вериги. При метана (CH₄),

етана (C_2H_6) и пропана (C_3H_8) няма верижна изомерия.При бутана са възможни дваа изомера при пентана 3 при хексана пет и т.н.



$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

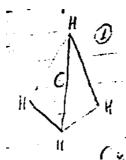
 $X = KCAH$



С увеличаване на броя на въглеродните атоми, броя на изомерите бързо нараства. При декана са възможни 75 изомера, а при въглеводорада - над 500 000 изомера.

Съгласно стериохимичната теория, четерите валнции на въглеродния атом са насочени към върховете на правилен тетраедър следователно метановите въглеводороди имат

не равнинен ,а пространствен строеж. Строежа на метана може да се изрази с един тетраедър. В центъра на който се намира въглероден атом, а по върховете му ,четери водородни атоми (1).

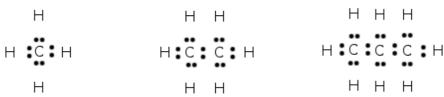


Етана може да се представи като два тетраедъра,които са свързани с общ връх.Пропана с три тетраедъра,свързани с общ връх и т.н. изобщо при свързване на два въглеродни атома с проста връзка, тетраедрите

общ връх .Съгласно електронните представи,валентната черта представлява една проста, ковалентна връзка.Следователно тя се осъществява посредством една електронна двойка формули в които валентните черти се заместват с екейтронни двойки* се наричат електронни формули.

.Електронните формули на метана, етана, пропана, имат следния вид

имат



Електронните двойки са образувани от два електрона които имат различни спинове

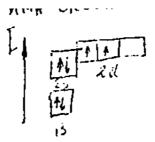
Във въглеводородите има два вида ковалентни връзки – въглерод – въглерод (С-С) и

въглерод и водород (C-H).Връзката между двата въглеродни атома е неполярна,ковалентна,проста.Тя се осъществява само с една електронна двойка ,която е разположена симетрично между двата атома.Във връзката въглерод и водород (C-H) електронната двойка е разположена между различни атоми с различна електроотрицателност следователно електронната двойка е разположена несиметрично по – близко до въглеродния атом с по-дветочни(:) голяма електроотрицателност

$$C^{\sigma \text{-}} \leftarrow H^{\sigma \text{+}}$$

Тъй като електроотрицателностите на въглеродния и водородния атом са много близки връзката въглерод и водород (C-H) е много слабо полярна,почти неполярна.

Образъването на връзките в метановите въглеводороди може да се обясни,като се въведе понятието електронен облак. Електронния облак е тази част от простанството между атомите в която вероятност да се намират електронните с най-голяма — около 90%. Въглеродния атом има следната електронна конфигурация.



От тук се вижда че въглерода в последния си електронен слой има

два

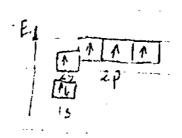
Еденични електронна следователно може да се участва в

образуването

на две ковалентни връзки т.е. ще бъде от втора валентност. Но

ние

знаем ,че в почти всички органични съединения въглерода е от четвърта валетност. Това се обяснява с факта ,че в органичните съединения въглеводородния атом се намира във възбудено състояние — електронната двойка от 2s подслоя се разкъсва и единия електрон преминава в 2р подслоя като променя спина си



В последния електронен слой има четери еденични електрона, които

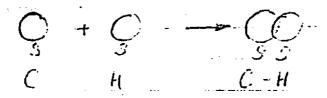
могат

да участват в образуването на четери ковалентни връзки.Единият електрон е S електрон.Той има електронен облак с форма на сфера а трите еденични елелтрона са р електрони следователно имат

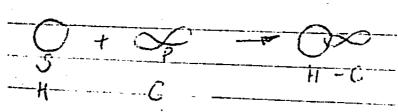
електронен облак с форма на пространстевна осморка.Водородния атом има един s електрон,който

форма на сфера. Образуването на връзките в молекулата на метана () можем да приемем че се извършва (образува) по следния начин. Първия с електронен облак на въглеродния атом се припокрива със с електронния облак на водорода (първия водород);

Образува се връзката въглерод – водород (С-Н)



Другите три връзки би трябвало да се образуват като се припокрият S електронните облъци на трите водородни атома с р електронните облъци на въглерода:



От начина на образуването на тези връзки се вижда, че трите връзки ще бъдат еднакви

(ще имат еднаква дължина, еднаква енергия), а четвъртата връзка ще бъде различна.

Това противоречи на опитния факт.Оказва се че и четерите връзки в метана са равнозначни.Това се обяснява с факта,че въглеродните атоми в алкалните са в състояние на хибридизация.Единият S електрон от 2s подслоя взаимодейства

с трите р електрона от 2р подслоя, в следствие на което се получават четири хибридни електронни облака, които имат формата на изродена осморка и са насочени към върховете на правилен тетраедър. Тази хибридизация се нарича тетрагонална. Химичните връзки в метана (СН₄) се образуват при припокриване на хибридните облаци на бъглеродния атом с 9 електронни облаци на водородните атоми.

Този начин на припокриване на електронни облаци води до образуване на химична връзка, която се означава като ς (сигма) връзка. ς връзката е и връзката въглерод – въглерод (С - С), която се осъществява при припокриване на два хибридни облака – по един от двата въглеродни атома:

 ς връзките се характеризират с голяма здравина и с голяма енергия. Енергия на връзката е тази енергия, която е необходима за разкъсването до получаване на свободни радикали и атоми. Тя се изразява в kJ/ $_{mol}$. При образуване на ς връзката се отделя същото количество енергия. За разкъсването на ς връзката между два въглеродни атома в молекулата на C_2H_8 е необходима енергия 348 kJ/ $_{mol}$.

Друга характерна особенност на

ς връзката е, че електронната двойка между двата атома е локализирана т.е. ς връзката е локализирана връзка.

2. Химични свойства

Химичните свойства се изменят правилно. Първите членове от хомоложния ред на метановите въглеводороди са газове, средните — течности, а висшите са твърди вещества. Те са неразтворими във вода, но се разтварят едни в други и в други органични разтворители изградени от неполярни молекули. Разтварянето на органични съединения се определят от емпиричното правило: "Подобно се разтваря в подобно!". Тъй като алканите имат неполярни молекули*(* те се разтварят в разтворители с неполярни молекули). Температурата на топене и кипене нараства с повишаване на молекулната маса.

Метановите въглеводороди участват в заместителни реакции. При тях става постепенно заместване на водородни атомис други атоми или атомни групи. Най — характерната реакция на алканите с взаимодействието с халогенните елементи (халогенирането). Флуорът (F_2) реагира с алканите най — буйно. Най — бавно протича халогенирането с йод (I_2) т.е. активността на халогенните елементи намалява с увеличаването на атомната им маса. Реакцията протича по радикалов механизъм. Тя е фотохимична реакция. На тъмно не протича. Протича под действието на слънчевата светлина. Най — напред се получава хлорметан:

Хлорирането на метана се извършва по следния начин.Под действието на слънчевата светлина хлорът (хлорната молекула) може да се разпада до атоми:

$$c_1 \longrightarrow c_1 \longrightarrow c_1 + c_1$$

Хлорните атоми са

много активни частици, защото съдържат единични електрони. Ето защо, те лесно атакуват молекулата на метана:

По нататък метиловия радикал взаимодейства с нова молекула Cl₂ (хлор)

$$\circ$$
 CH₃ + Cl₂ \longrightarrow CH₃Cl + Cl \circ

След това по същия механизъм протичат реакциите:

$$CH_3CI$$
 + CI_2 \longrightarrow CH_2CI_2 + HCI дихлор метан CH_3CI_2 + CI_2 \longrightarrow $CHCI_3$ + HCI трихлор метан $CHCI_3$ + CI_2 \longrightarrow CCI_4 + HCI тетрахлор метан

Във входа на халогенирането се получават радикали – едновалентен, двувалентен, тривалентен.Те са химически много активни частици, защото съдържат неудвоени електрони – едновалентните един неудвоен електрон.

метилов радикал

Двувалентните съдържат два неудвоени електрона:

метиленов радикал

При бромиране на метен се получават последователи: едноброметен, диброметен, триброметен, тетраброметен. Означете ги с уравнения.

Халогенирането на етана се извършва по следния начин:

$$C_2H_6$$
 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl + HCl еднохлор етан
$$C_2H_5Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + HCl$$
 дихлор етан

Общо свойство на всички органични съединения е горенето.От слаби окислители алканите не се променят.Запалени обаче, те горят, при което се отделя въглероден двуокис (СО₂), вода (Н₂О) и голямо количество топлина

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

 $C_2H_6 + 3,5O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + Q$

Алканите са малко реактивоспособни съединения. Хай — характерни за тях са заместителните реакции, които определя техния наситен характер. Поради наситения си характер се наричат още наситени въглеводороди. Поради малката си химична активност — парафини (малко активни).

3.Значение и употреба:

Алканите имат изключително голямо

значение. Газообразните въглеводороди са важно природно гориво-метан, пропан – бутан и т.н. Техните въглеводороди се намират в нефта. При дестилация на нефт се получават бензин, керосин, газьол и други, които се използват като гориво в ДВГ. Всички алкани са важна суровина за химическата промишленост. При разлагане на метана се получават сажди (въглерод), които се използват в каучуковата промишленост, и водород необходим за синтеза на амоняк. Самото получаване на водород от метана се основава на взаимодействието му с водни пари при около 800°С в присъствие на катализатор никел.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni} 3H_2 + CO$$

Метановите халогенопроизводни са ценни разтворители, а тетрахлорметанът е и средство за гасене на пожари.

Изменението на физичните свойства е потвърждение на диаликтическия закон: "Количествените натрупвания водят до качествени изменения." Метановите въглеводороди се получават от нефта и природния газ, както и от газовете получени при преработването на нефта и камените въглища. Промишлен метод за получаване на CH_4 (метан) е взаимодействието между въглероден окис (CO) и вода (H_2O) в присъствие на катализатор никел (Ni).Сместа от въглероден окис и водород се нарича воден газ:

$$CO + 3 H_2 \xrightarrow{Ni} CH_{4} C +$$

Промишлен метод е директната синтеза на метана(пряк синтез). <u>Пряк синтез представлява получаване на едно химично съединение от простите му вещества.</u> Лабораторно метана се получава от алуминиев карбид (Al₄C₃) и вода (H₂O):

$$Al_4C_3$$
 + 12 HOH \longrightarrow $4Al(OH)_3$ + 3 CH₄ Лабораторно

хомозите на метана се получават от метана (СН₄) по синтеза на Вюрц.

Наситени въглеводороди Етиленови (алкени) и ацетилови (алкини)

1.Състав, молекулен строеж, п (пи) връзка, изомерия Най — простия клас органични съединения са въглеводородите.Те са съединения, които в молекулата си съдържат само въглеродни и водородни атоми.В зависимост от строежа си те биват наситени, ненаситени и ароматни, а в зависимост от вида на веригата — мастни и циклични.

Ненаситените въглеводороди са въглеводороди, които съдържат поне два въглеродни атома свързани със сложна връзка. Мастните въглеводороди, които съдържат една двойна връзка се наричат алкени. Има въглеводороди, които съдържат две двойни връзки. Наричат се диени. В зависимост от мястото на двете двойни връзки различаваме диени с изолирани, спрегнати и струпани двойни връзки:

$$H_2C \stackrel{\longleftarrow}{=} CH \stackrel{\frown}{=} CH_2 \stackrel{\longleftarrow}{=} CH_2$$
 изолирани двойни връзки

 $1,4$ пентадиен

 $H_2C \stackrel{\longleftarrow}{=} CH \stackrel{\frown}{=} CH \stackrel{\longleftarrow}{=} CH_3$ спрегнати двойни връзки

 $1,3$ пентадиен

 $H_2C \stackrel{\longleftarrow}{=} CH \stackrel{\longleftarrow}{=} CH_2 \stackrel{\longleftarrow}{=} CH_3$ ступани двойни връзки

Въглеводороди, които съдържат повече от две двойни връзки се наричат полиени.Въглеводородите с тройни връзки също могат да бъдат с една тройна връзка.Те се наричат алкини.Съществуват въглеводороди с две и повече тройни връзки.Ненаситените въглеводороди в зависимост от вида на въглеродната верига се делят на мастнни(с отворена верига) и циклични (със затворена верига)

$$H_2$$
С — CH_3 — CH_3 — CH_3 — CH_3 — CH_3 — CH_4 — CH_5 — CH_6 —

Алкените и алкините са мастни ненаситени въглеводороди.

Алкените съдържат една двойна връзка.Те имат два водородни атома по-малко от съответните наситени въглеводороди и образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n} .

 C_2H_4 (етен)

 C_3H_6 (пропен)

 C_4H_8 (бутен)

 C_5H_{10} (пентен)

 C_6H_{12} (хексен)

Наименованията на алкените се образуват от наименованията на съответните алкани като окончанието —ан се замести с —ен. Алкините съдържат една тройна връзка, четири водородни атома, по — малко в сравнение със съответните алкани. Следователно те са по — силно ненаситени съединения.

С₂H₂ (етин)

 C_3H_4 (пропин)

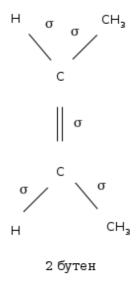
 C_4H_6 (бутин)

Наименованията на алкините се образуват от наименованията на съответните алкани, като окончанието –ан се замени с –ин.

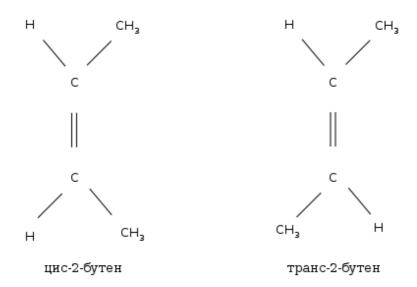
При алкените и алкините е възможна верижна изомерия. Тя се определя от възможността на въглеродния атом да образува както прави, така и разклонени вериги. При тях съществува и позоционна изомерия, която се определя от мястото на сложната връзка.

3 хексин

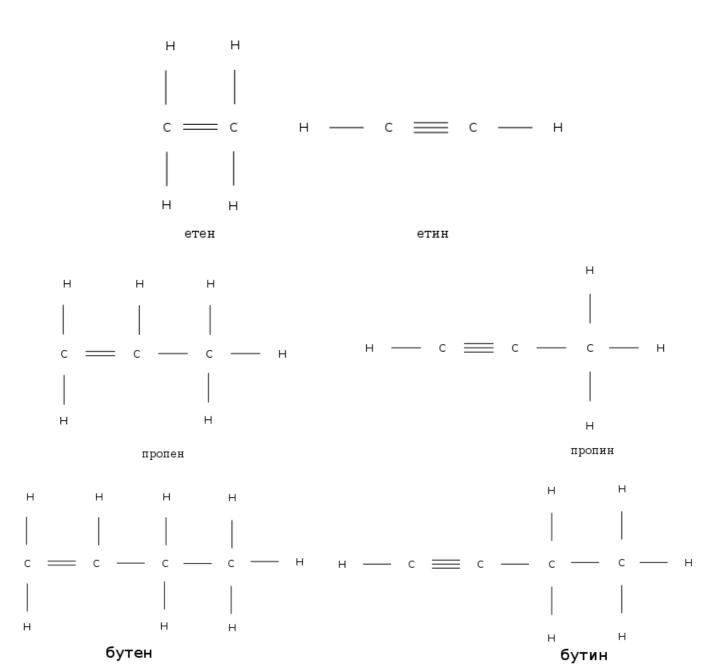
При алкените съществува и още един вид изомерия – пространствена, наречена още и геометрична изомерия:



Ако през въглеродните атоми от C=C – групата прекараме равнина, перпендикулярна на първата, CH_3 – групите остават от едната страна на втората равнина. Това е един от възможните изомери на 2 – бутена наречен цис – изомер (от лат. Cis – от едната страна). Другият изомер е този, в който CH_3 групите са разположени от двете страни на втората равнина. Той се нарича транс – изомер (от лат. Trans - през):



Какъв е строежът на тези въглеводороди? Структурните формули са следните:



Съгласно стереохимичната (теория) представи два въглеродни атома свързани с двойна връзка се представят като два тетраедъра свързани с общ ръб, а два въглеродни атома свързани с тройна връзка – като два тетраедъра свързани с обща стена.

Съгласно електронните представи валентната черта в стръктърната формула съответства на ена електронна двойка.Въглеродни атоми свързани с двойна връзка следователно се свързват с две електронни двойки, а тези свързани с тройна връзка с три електронни двойки.Електронните формули, в които валентната черта се замества с една електронна двойка за пропена и пропина ще добавят вида:

пропен пропин

Двата електрона от слектронната двойка имат противоположни спонове.

От електронните представи следва, че двете електроннии двойкив двойната връзка, трябва да бъдат равнозначни. Същото се отнася и за тройните връзки между въглеродните атоми свързани с тройна връзка.

Опитът обаче показава, че двете връзки не са равнозначни. Ако тези връзки бяха равностойни енергията на двойната връзка би трябвало да бъде два пъти по – голяма от енергията на простата с връзка между въглеродните атоми. А енергията на тройната връзка би трябвало да бъде три пъти по – голяма. Енергията за разкъсване на простата връзка С – С (въглерод - въглерод) в етена е 349 kJ/mol, а енергията необходима за разкъсване на двете с връзки (2*348 kJ/mol). Следователно двете връзки между въглеродните атоми в милекулата на етилена не са развностойни. Една от връзките, както при простата С – С връзка е с. Втората връзка се различава от нея и се нарича п (пи) връзка.

Разликата между двете ковалентни връзки, свързващи въглеродните атони, се определят от това, че електронните двойки, които ги осъществяват, не са равностойни. Електронната двойка, която образува п връзката е енергитично по – богата в сравнение с енергията на електроните, които образуват с връзката. Както при изразяване на електронния строеж на атома да означимс квадратче енергитичните квантови състояния, които заемат електроните. Ако подредим по енергия двете квантови състояния, които съгласно принципа на Паули се заемат от електрони с противоположни спинове, ще получим следната картина.

От физиката знаем, че колкото енергията на една е по — ниска, толкова тя е по — стабилна. Обратното твърдение е също вярнно. Като имаме предвид така физическа закономерност и диаграмата за енергитичните състояния на ς и пелектроните, става ясно, че е нужна по — малко енергия за разкъсването й.

По — високото енергитично състояние на перектронната двойка (пвръзката) определя по — голямата реакционна способност на молекулите с двойните връзки. Връзките С — С в алкените и алкините са неполярни тъй като се осъществяват между еднакви атоми, които имат еднаква електроотрицателност. Тъй като с връзките лесно се поляризират под действие на външни полярни пегенти. Връзките въглерод — водород (С - Н) са почти неполярни защото се осъществяват между атоми, които имат почти еднаква електроотрицателност.

Образуването на ковалентната връзка може да се обясни от на квантово – механичните представи като се въведе понятието електронен облак. Електронен облак представлява онази част от пространството между атомите, в която вероятността да се намират електроните е най – голяма (около 90%). Въглеродния атом има следната конфигурация:

От тук се вижда, че въглерода в последния си електронен слой има два единични електрона следователно може да участва в образуването на две ковалентни връзки т.е. е от втора валентност. Но ние знаем, че в органичните съединения въглерода е почти винаги от 4^{-та} валентност. Това се обяснява с факта, че в прганичните съединения въглеродния атом се намира във възбудено състояние -

електронната двойка от 25подслоя се разкъсва. Единия електрон от 25 подслоя преминава в 2р подслоя като променя спина си.

В последния електронен слой има четири единични електрона, които могат да участват в образуването на четири ковалентни връзки. Единият електрон е s електрон . Той има електронен облакс форма на сфера, а трите единични електрона са р електрони. Следователно имат обаци с формата на пространствена осморка.

Въглеродните атоми свързани с двойна се намират в състояние на sp² хибридизация. Единия s електронен облак взаимодейства с двата р електронни облака в следствие на което се получават три хибридни облака с формата на езподена осморка, които лежат в ч равнина и осите им сключват помежду си ъгъл от 120°.

Остава един чист, нехибридизиран р електронен облак.

ς връзката въглерод — въглерод (С - С) се образува когато се препокрият два хибридизирани облака — по един от двата въглеродни атома, а и връзката С — Н, когато се припокрият един хибридизиран облак на въглеродния атом и s електронен облак на водорода.

п връзката се полъчава, когато се припокрият двата р електронни облака от двата въглеродни атома. Припокриването става напречно на оста свързваща атомните ядра.

Въглеродните атоми свързани в двойна връзка и непосредствено свързаните с тях атоми лежат в една равнина наречена равнина на ς връзките.

п електроните от двойната връзка се намират в равнина перпендиколярна на равнината определена от ς връзките. Това определя и по - голямата подвижност на п електроните

.....Ят Ѕелектронен облак взаимодейства с един р електронен облак и се получават два хибридни облака,които сключват по между си ъгъл 180° градуса. При всеки въглероден атом остават по два чисти нехибридизирани електронни облаци. При тяхното припокриване с два Р електронни облака от втория въглероден атом се получават 2пи връзки следователно, тройната връзка е сложна връзка изградена от една Г и две Пи връзки. Въглеродните атоми свързани с тройна връзка и непосредствено свързаните с тях атоми лежат в една права линия.

2.Свойства .Механизъм на присъединяване .присъединителни реакции .Правилото на Марковников

Както във всеки хомоложен ред свойствата се изменят правилно .Първите членове са газове ,следващите са течности ,а висшите са твърди вещества температурата на топене и кипене нараства с повишаването на молекулната маса разтворимостта във вода е незначителна тъй като молекулите на алкените и алкините са слабополярни в сравнение с алканите те имат малко по – голяма разтворимост, което се дължи на възможността на сложната връзка да се поляризира под действие на полярни реагенти .

Ненаситените въглеводороди участвуват в присъединителните реакции! присъединителни реакции са реакциите при които молекулите на едно съединение се свръзват с молекулите на друго съединение при което възникват нови химични връзки единствение реакционен продукт ,тоест от две вещества се получава едно !Най-характерните присъединителни реакции вещество ненаситените въглеводороди са халогениране (взаимодействие с халогенни елементи) хидриране (взаимодествие с водород)взаимодествие с халогеноводороди и тн. Присъединителните реакции протичат по следния механизъм .Най-напред става разкъсването на двойната връзка в следствие на което получава един двувалентен радикал. Както всички радикали и този радикал е силно реактивоспособен защото съдържа единични електрони към него се присъединяват реагиращите вещества.

При взаимодествие с бром разтвора се обезцветява. Обезцветяването на бромната вода е качествена реакция за сложна връзка

При присъединяването на халогеноводороди могат да се получат два продукта например от пропена могат да се получат 1бромпропан и 2 бромпропан

Руският химик В. Марковников е установил че при тази реакция се получава главно 2бромпропан тоест водородния атом се присъединява към този въглероден атом при двойната връзка с който са свързани по –голям брой водородни атоми а бромният тоест електроотрицателния атом към въглеродния атом свързан с по – малък брой водородни атоми оказва се че този начин на взаимодествие на алкените е предпочитан при присъединяването на други полярни молекули например HCL,H-OH,H0303H и други тази закономерност е в сила за всички тези случаи тя е известна като правило на марковников например присъединяването на вода (H20) става съгласно правилото на Марковников

Правилото на Марковников може да бъде обяснено по следния начин молекулата на пропена е полярна (тука не разчитам) в резултат на което се поляризира и Пи връзката в следствие на което (тука не разчитам)

Аналогично протичат присъединителните реакции и при алкините само че те протичат на два стадия най – напред се разкъсва едната Пи връзка и се получава алкен или производно на алкена а след това се разкъсна двойната Пи връзка и се получава алкан или производно на алканите.

За ненаситените въглеводороди е характерна и полимеризацията например от етен се получава полителиен.

За алкините са характерни и заместителните реакции под влияние на тройната връзка водородните атоми при въглеродните атоми свързани с тройна връзка са подвижни и могат да се заместят с алкални и други метали съединението.

Не съдържа подвижни водородни атоми и не участвува в заместителни реакции 1бутин има един подвижен водороден атом който може да се замести с метал в ацетилена има два подживни водородни атома когато се замести единия водороден атом се получават съединения наречени ацетилениди а когато се заместят двата водородни атома карбиди !Ацетиленидите на соли на ацетилена с едновалентните метал а карбидите —соли на ацетилена с двувалентните метали.

За разлика от алканите ненаситените въглеводороди много лесено се окисляват окислението с калиев перманганат формула е качествена реакция за сложна връзка .При взаимодествието с формула в зависимост от вида на въглеводородите се получават различни продукти ,но винаги и манганов двуокис формула По промяната на цвета се съди за протичането на процеса .Подобна ня всички органични съединения алкените и алкините запалени горят при което се отдела голямо количество топлина .

Алкените и алкините са много реактивоспособни съединения .това се дължи на сложните връзки между въглеродните атоми .Групите формула и формула са функционални групи за алкени и алкини .Функционални групи са тези групи които определят близки химични свойства на молекулите които ги съдържат.

Като силнореактивоспособни съединения ,алкените и алкините са важна суровина за получаване на по –сложни органични вещества –халогено производни на алкани ,алкохоли ,киселини,полимери и т.н.Важен метод за получаването на алкохоли е хидратирането на алкени което протича в присъствие на катализатор –фосфорна киселина реакция на кучеров

Ненаситените въглеводороди се получават при преработката на нефта (главно при вторичната преработка)и при коксуване на въглища .Лабораторно алкените се получават когато та еднохлорнопроизводно на алканите се действува с алкохолна калиева основа (КОН)

Алкините се получават лабораторно когато на дихлорнопроизводно на алкан се действува с алкохолна калиева основа (КОН)

Етиленът се получава при разлагане на алкани при висока температура или при нагряване на обикновен спорт с концзентрирана формула (сярна киселина) която има всички водоотнемащи свойства

Ацитилена се получава от калциев карбид формула и вода формула

Ароматни въглеводороди АРЕНИ

Най простия клас органични съединиения са въглеродите .Те са съединения ,които в молекулата си съодържат само въглеродни и водородни атоми .В зависимост от вида на връзките в молекулите си те биват наситени 1 ненаситени и ароматни 1 а в зависимост от вида на въглеродната верига те биват мастни и циклични .

Бензол състав и стооеж на молекулата

Ароматните въглеводороди както всички въглеводороди в молекулата си съдържат само въглеродни и водородни атоми. Всички ароматни въглеводорди съдържат бензолно или бендзолни ядра въглеводороди които съдържат едно бензолно ядно се наричат едно пръстенни (едноциклични въглеводороди например бензол тулола и др въглеводороди които съдържат две или повече бензолни ядра се наричат многопръстенни (многоциклични те биват с кондензирани и некондензирани бензолни ядна въглеводороди с кондензирани бензолни ядра са въглеводородите от групата на нафталина антрацена аенатрена.

При въглеродите с кондензирани бензолни ядра бензолните ядра се свързват с общи въглеродни атоми.

Въглеводородите с не кондензирани бензолни ядра също са изградени от няколко бензолни ядра които обаче нямат общи въглеродни атоми.

Наименованието ароматни въглеводородиима историческо значение първите представители от този клас са имали приятна миризма днес са познати много съединения които имат приятна миризма но не се отнасят към класа на органичните съединения и много съединения които нямат миризма но се отнасят към класа ароматни съединения

Днес под понятие ароматни съединения разбираме клас органични съединения с по особен строеж и химични свойства всички ароматни съединения съдържат бензолно ядро свойствата на ароматните въглеводороди се определят от строежа на бензолното ядро.

Молекулата на бензола има състав С6Н6 ако се допускат пари от бензол и водород през нагрята тръба съдържаща подходящ катализатор установява се че към всяка молекула бензол се присъединяват три молекули водород.

Формула

Полученото съединение получава (притежава) пръстенна (циклична) въглеродна верига и се нарича циклохексан .Молекулата на циклохексана има следния строеж.

Това свойство на бензола както и неговият качествен състав ни дават основание да направим предположението че молекулата на бензола има следната структура (1)

Този строеж на молекулата на бензола се потвърждава и от синтеза му му от ацетилен.

тази стуктурна формула е била предложена (още в 1865година) от Кекуле

Въпреки че се използува днес като работна формула тя не отразява правилно

свойствата на бензола Съгласно с нея бензолната молекула има три двойни връзки ,следователно бензолът би трябвало да се отнася като силно ненаситено съединение .В действителност той се отнася по —скоро като наситен вълеводород отколкото като ненаситен . Халогенните елементи разкъснват двойните връзки и се присъединяват към бензола само при специални условия .По —лесно става заместване на водородните атоми от бензолната молекула .

Ако въглеродните атоми в молекулата на бензола бяха свързани с различни химични връзки — прости и двойни ,при заместване на водородните атоми ,например с хлорни атоми ,би трябвало да се получат две изомерни съединения .Изомерията щеше да се определя от това дали хлорните атоми се намират при проста и ли двойна връзка

Такива изомери не са намерени .Това показва ,че връзките между съседните въглеродни атоми са равностойни .А това е наложило търсенето на нови обяснения за строежа на молекулата на бензола .

Съвременните представи за строежа на бензолната молекула са следните: Всички атоми лежат в една плоскост .Веглеродните атоми образуват правилен шестоъгълник .Растоянието между въглеродните атоми е еднакво и равно на не разчитам nm това се обяснява по следния начин

Въглерода в нормално състояние има следната електронна конфигурация

От тук се вижда, че въглеродния атом в последния си електронен слой има два единични електрона следователно може да участвува с образуването на на две ковалентни връзки тоест ще бъде от втора валентност. Но ние знаем, че в органичните съединения въглеродния атом се намира във възбудено състояние – електронната двойка от 2S подслоя се разкъсва и единия електрон преминава в 2P подслоя като променя спина си:

в последния електронен слой има четири единични електрона които могат да участвуват в образуването на четири ковалентни връзки.

Какъв е електронния строеж на бензолната молекула.

В молекулата на бензола има два вида връзки СИРМА- !!! и ПИ !!! .Всеки въглероден атом е свързан с по един водороден атом и с 2 съседни атоми чрез една проста връзка сирма По своя характер сирма връзките в молекулата на бензола не се различава от (изучените досега) сирма връзки не разчитам Те се осъществяват от единичната електронна двойка ,която е локализирана между атомите ,която тя свързва.

За образуване на Сирма връзките въгеродният атом отдава три от своите четири валентни електрона .Останалите (общо 6) валентни електрона на шесттте въглеродни атома ,образуват особен вид Пи връзка (1)

Тази пи връзка (за разлика от изучените вече Пи връзки) не се осъществява от електронни двойки, които са локализирани между два от въглеродните атоми .Пи електронните принадлежат на всички въглеродни атоми и ги свързват в бензолен връзка ,която се осъществява от няколко общи за цялата молекула електронни двойки , се нарича делокализирана .Делокализираната химична връка е колективна .Тя се осъществява от всички Пи – електрони на водородните атоми ,които изграждат молекулата .В молекулата на бензолът колективът се състои от 6 електрона тъй като колективът от от електрони свързва едновременно няколко въглеродни атома идп, бензола делокализираната химична връзка е многоцентрова .Досега ,разглеждащите химични връзки които свързват двойка съседни атоми , са двуцентрови .Делокализираната многоцентрова химична връзка прилича на металната връзка която също е делокализирана и многоцентрова .Схематично това равномерно, разпределение на електроните може да се изрази с формулата

В тази формула кръгчето символично изразява делокализизацията и равномерното разпределение на електроните.

За простота и удобство формулата на бензола съкратено се пише по следния начин

В потвърждение на това, че електронните се движат в бензолното ядро по обща за шест атомния пръстен орбита, говори следния факт:

Известно е , че когато по един кръгов проводник тече ток ,които представлява поток от електрони , този проводник придобива свойствата на магнит. Движението на П-електроните около бензилния пръстен е еквивалентно на електричен ток, следователно бензолната молекула , трябжа да придобие магнитни сеойства . Опитните измервания показват, че молекулите на бензола се отнасят като малки магнити.

Съгласно квантово-механичните представи строежа на молекулата на бензола се обяснява по следния начин: Единя недвоен електрон на въглерода в последния електронен слой е S а трите са P електрони. В молекулата на бензола въглеродните атоми са в състояние на sp хибридизация. Единят S електрон взаимодействува с два P електрона в следствие на което се получават 3 хибри- дни облака с формата на изродена осморка, които лежат в една равнина и склиючват по между си ъгъл от 120

При всеки вуглероден атом остава по един чист, нехибридизиран Р електронен облък. Хибриди- зираните облаци участват в образуването на Т – връзката. В молекулата на бензола има два вида –връзки С – С и С – Н. Връзките С – С се образуват когато се припокрият по един хибридизиран облак от съседни въглеродни атоми.

Връзката С – Н се получава когато се припокрият един хибридизиран електронен облак с въглерода със S електронен облак на водородния атом.

Т – връзките свързват атоми които лежат в една равнина. Те образуват Т скелета на бензол-

Анта молекула. Както всяка T — връзка и T — връзките в бензолната молекула се отличават с голяма енергия и голяма здравина. Те се осъществяват посредством една електронна двоика която е локализирана междуатомите които тя свързва.

При всеки въглероден атом остава по един чист нехибридизиран р електронен облък, който лежи перпендикулярно на равнината определена от T- връзките. Припокриването на р електро- нните обалци става надлъжно на оста свързваща атомните ядра. Следователно връзката която осъществява е $\Pi-$ връзка. За разлика оталкените образуването на $\Pi-$ връзката става като при покриването на $\mu-$ електронните облаци става от двете страни в следствие на което се получава един общ електронрн облък на кайтоелктронната плътност е най $\mu-$ голяма, мад и под равнината определена от $\mu-$ връзките: Този начин на припокриване на електронни облаци водещ до образуване на един общ облак в молекулата на бензола води до образуването на ковалентната връзка. Шесте електрона не принадлежат на отделни атоми а принадлежат еднакво и на шесте атома.

Хомоложен ред.

Най — простия представител на ароматните въглеводороди е бензола. Останалите ароматни въглеводороди е бензола. Останалите ароматни въглеводороди могат да се разглеждат като произвдони на бензола (6 H) в които един, два или повече Н атома са заместени с водородни алкилови радикали. Хомоложния ред на бензола е:

В общата формула на арените и е винаги равно или по – голямо от 6 защото най – простия представител на този ред – бензола има 6 въглеродни атома.

Наименованието на ароматните въглеводороди много често са травиални – ксилеол, толуол и т.н. Травиално е и наименованието бензол. По система IVPAK (юпак) бензола трябжа да се нарича бензен. Наименованията на производните на бензола се образуват като пред думата

"бензол" се поставя името и броя на въглеродните радикали.

При хомолозите на бензола, може да има верижна и позиционни изменения. Верижните изменения се определят от способността на въглеродните атоми в разклонението да образува прави или разклонени вериги. Например двата въгловодорода:

са верижни изомери. При ароматните въглеводороди има и позиционна изомерия. Например при хомолозите на бензола при които има два заместителя са възможни следните три позиционни изомера:

Ако заместителире са три позиционните изомери са същто три – вицинален (V), асиметричен (AS), и симетричен (S).

3. Разглеждане на своиствата на бензола и арените в зависимост от електронния строеж. Реакционната способност.

Бензоловите въглеводороди са безцветни течности или кристални вещества с характерна миризма. Те не се разтварят във вода, но се разтварят в органични разтворители. Арените са отлични разтворители на много органични вещвства.

Наи - характерните реакций за арените са присъединителните реакции -

халогиниране (взаимодеиствие с халогенните елменти), натриране (взимодеиствие с азотна киселина) и зулфиране (взимодеизтвие с сярна киселина. Те променят и ароматния му характер.. При обуюикновенна температура бромът не реагира с бензола, т.е. бензола се отнася по ското като наситен, отколкото като ненаситен въглеводород.

Заместването на водородните атоми в бензолната молекула може да се извърши в призъствие на катализатор, например желязо. Реакзията с бром протичапо следния начин:

За разлика от другите въглеводороди бензолът лесно реагира с азотна и със сярна киселина. Ако към бензола се прибави нитритна смес (смес от азотна и сярна киселина) и слабо се загрее, образува се жълто вешество с дъх на горчиви бадеми. То има състав СНND и се нарича нитробензол.

Реакцията с сярна киселина (само с нея) може да се изрази с уравнението.

Последните две реакций (заместителни) се наричат нитрирани, съответно сулфиране на бензолното ядро.

Аналогично протичат заместителни реакций при хомолозите на бензола само, че заместването водородните атоми на орто и пара място при тях става по — лесно отколкото при бензола. Причината за това е алкиловия радикал, върху бензолното ядро. Той повишава активността на водородните атоми на орто и пара мястото, Водородните атоми стават

По – движни и по – лесно се заместват. Такова влиание на определени водородни атоми в бензолното ядро се нрича ориентиращо деиствие. Казваме, че алкиловите радикали ориентират заместителите на орто и парамясто. Ориентиращото деиствие е потвърждение на третото основно положение на структурната теорияза взаимното влияние на атомите и атомните групи. (Макар, че) За рените са характерни и присъединителните реакций макар, че те протичат

по – трудно. При хидриране на бензол, в присъствие на катализатор никел се получава циклохексан:

За разлика от алканите, арените се окисляват равнително лесно. Причина за това е влиянието на бензолното ядро върху алкиловия радикал. Влиянието на бензолното ядро е най — силно върху въглеродния атом, свързано непосредствено с него. Ето защо независимо от дължината на веригата се окислява винаги. Въглеродния атом свързан непосредствено с бензолното ядро.

Подобно на всички органични съединения, запалени арените горят. Те горят с по – силно пушлив пламък, от съответните алкани и алкени поради по – високото процентно съдържание на въглерод.

4. Получаване, разпространение и приложение.

Бензоловите въглеводороди се намират в него от който могат да се получат. Те се получават и от каменовъглен катран, който е получен при суха дестилация на въглища. Бензола се получава при полимеризация на ацителен.

Хомолозите на бензола, се получават лабораторно по метода на Вюрц –

Аренитеса много добри разтворители. Служат и за получаване на по – сложни вещества. Те са изходни суровини в органичния синтез. Бензола се използва за получаване на лекарства, багрила и др. Рулолът се използва за получаване на взривни вещества и др.

Природни източници на въглероди

Най — важните природни източници на въглеводородите на природния газ, нефта, каменните въглища. От тях промишлено се получават въглеводороди които имат широки промиложение като горива, или като суровини за химическата промишленост.

Природен газ

Природния газ е смес от газообразни въглеводороди. Намира се в зрмните недра и от там излиза самоволно, или се извежда с помоща на сонди. Най — често находищата му са в близаост до нефтни находища. Те могат да цъществуват самостоятелно или да са комбинирани с нефтни находища. В находищата си природния газ се намира под много високо налягане, което позволява транспортирането му на големи разстояния. Самостоятелни находища на природен газ съдържат всички газообразни въглеводороди. Нефтеногазаови находища съдържат природен газ разтворен в нефта.

Когато природния газ е в много голямо количество само една част от него се разтваря, а другата става под нефт като образува газова шапка. Пти сондиране се отделят газове от газовата шапка но също така и значителна чсст от газовете разтворени в нефта.

Причината за това е, че разтворимостта на газовете намалява с намакяването на налягането, а при сондирането налягането се изравнява с атмосфетното т.е. понижава се.

ПРидония газ е съставен изклшчително от наситени въглеводороди. Ненаситени и ароматни въглеводороди не се съдържат. Най – голямото е съдържането на метан. Някои находища на природен газ представят почти чист метан (около 98%). Съдържат се още и етан, пропан, бура, пентан, както и неорганични вещества – азот, въглероден двуокис и др.

Нефтените находища на природен газ съдържат по – малко метан, а в по – големи количества етан, пропан, буран и пентан.

България е бедна на природен газ. Има открито находище в село Чирен което почти е изчерпано. Нашата страна задоволява нуждите си от природен газ чрес внос от СССР. По газопровода "Дружба се внася голямо количество природен газ който се използва като гориво и като суровина за химическата промишленост.

-Употреба на природен газ.

Природния газ е висококалорични гориво, което се добива много лесно, лесно се транспортира и при гпрене почти не отделя вещества замарсяващи околната среда. Ето защо той се използва като гориво в бита и в промишлеността. Той е много важна суровина за химическата промишленост. От природен газ с високо

съдържание на метан се добиват сажди, водород, въглероден окис, вуглероден двуокис, пропилов алкохол, хлоропроизводни на метана и т.н.

Нефт

Той е течна смес от въглеводороди, която се намира в подземни кухини под налягане или просмукан от земните пластове. За произхода на нефта има две основни теорий. Първата теория е теория за минералния произход на нефта създадена от Менделеев. Според нея образуването на въглеводородите в нефта, става в резултат на взаимодействиеро на водата с метални карбиди, намиращи се дълбоко в земните недра при висока температура и иналягане. Тази теория не можа да обясни наличието на орданични вещества (освен въглищата) включително и такива, които са при висока температура. Теорията за органичния произход на нефта обяснява образуването като в резултат от измиране на нисшите организми.

За достигане на нефтните находища се използват сонди. Сондите могат да бъдат отвесни и наклонени. С наклонените сонди сетърсят и достигат до нефтени находища и на морското дъно.

Нефта ОТ парафинови (наситени) нефтенови ce СЪСТОИ главно (циклопарафини) и ароматни въглеводороди. Нефт които преобладават парафинови въглеводороди се нарича наситен (парафинов), цинкоалкалните - нефтено, а в които преобладават ароматните въглеводороди ароматен. Най – често нефта е смесен: нефтеновопарафинов, нефтеновоароматен, парафиновоароматен и т.н. Освен въглеводороди нефта още съдържа кислород и сяросъдържащи съединения.

Той представлява маслообразна течност с тъмно кафяв цвят. Не се разтваря във вода. Той е по – лек от нея. Температа на кипене на нефта не е постоянна величина (не е константа). Знаем, че константи притежават само чистите вещества, а нефта е смес от различни въглеводороди – течни , твърди и газообразни. Твърдите и газообразните въглеводороди са разтворени в течните въглеводороди, коите горят като образуват въглероден двуокис и вода.

Най — богати на нефта са страните от Близкия Изток (Иран, Ирак, Кувейт, Суадитска Арабия и др.). Големи находки на нефт има и в СССР, Полша, Румъния, ЦАЩ и др. В нашата страна не са открити големи находища на нефт. Нефтени находища има край Шабла и Долни Дъбник.

Нефта не се използва направо. Той се преработва в резултат на което се получава горива и суровини за химическа промишленост. Горивата, които се получават при преработването на нефта се използват в ДВП — карбораторния, дизелови (самолети, автомобили, локомотиви) и т.н. Използват се иза битови нужди. Предимствата на тези горива е, че те са течни, лесно се съхраняват и пренасят. При горене орделят само въглероден двуокис и вода в следствие на което околната среда не се замърсява. Нефта, и продуктите които се получават при преработката му в основна суровина за химическата промишленост. Например при вторичната преработка на нефт се получава етилен от който чрез полимеризация се получава полетилен.

Нефта е основна суровина за получаванена влакна, каучук, пластмаса и т.н.

Полученият при сондирането суров нефт съдържа вода и разтворени в нея соли, както и различни примеси, поради което в този си вид той не е годен за употреба. След предварителна обработка за отстраняването им нефтът се подлага на преработка за получаване на различни нефтопродукти. Съществуват два вида преработка на нефта — първична и вторична. При първичната преработка се прилагат само физични методи. При вторичната преработка на нефта се използват и химични методи.

От нефта най-напред се отделят леснолетливите низши газообразни въглеводороди,т. нар. нефтен газ.Останалите въглеводороди се разделят при първичната му преработка,която се състои в дестилация при обекновено налягане или под вакуму.

Дестилацията се провежда чрез нагряване на нефта като се използва разликата в температурите на топене на отделните му съставни части. Най-напред се изпаряват най-низкокипящите компоненти и те приобладават в получените пари. По-нататъшното нагряване води до повишаване на температурата на кипящата течност и до получаването но относителното съдържание в парите на по-нискостоящите й съставки. Чрез охлаждане на получените пари се получават т. нар. дестилати. Когато те са събрани в определен температурен интервал, се нарича фракции, а дестилилацията — ракционна дестилация. Дестилацията се провежда при обикновено /атмосферно/ или при понижено налягане /под вакуум/. Вакуумдестилацията се прилага тогава, когато веществата са нетрайни и се разлагат, преди да се достигне температурата им на кипене. При понижаването на налягането се понижава и температурата на кипене — следователно, при ниско налягане се понижават температурата на кипене на веществата, които се изпаряват преди да се достигне температурата при която да се разлагат.

Пъпвичната преработка на нефта се провежда в специални дестилационни инсталации, състояки се от тръбна пещ, която се загрява с мазут ректификационна колона. Нефта постъпва в пеща където се нагрява до 350 •, при което част от нефта се изпарява.Сместа от пари и течност отива в ректификационната колона. Тя представлява цилиндрична кула. Различните ректификационни колони имат различен диаметър и различа височина. Диаметъра на колоната определя нейната производителност, а нейната височина, определя степента на разделяне на въглеводородите. Най-чистият тип ректификационни колони са т.н. "звънчеви" ректификационни колони. Те се състоят от наредени една над друга хоризонтални прегради, наречени "тарелки". Горещите пари се изкачват нагоре през отворите покрити със звънци, които пропускат парите нагоре, но не и течността, обменят топлина с нея в следствие на което температурата им се понижава и по-трудно летливите пари се кондензират. В следствие топлообмена с парите и вследствие на топлината, която се отделя при процес кондензация температурата на течноста се повишава. По-лесно летливите въглеводороди, които се намират в разтвора се изпаряват. В резултат на този процес на дестилация и кондинзация. Тези процеси се повтарят във всяка тарелка и в горната част на ректификационната колона се събират най-лесно летливите въглеводороди, а в най-долната част - най-трудно летливите. Във всяка тарелка в следствие на кондензацияга на парите, нивото на течността се увеличава и течноста през преливната тръба преминава в по-долната тарелка. Осъществяват се основните технологически принципи на топлообмен и на противоток. Газовете и течноста се движат в противополажни посоки като обменят топлина. Противоположната посока на движение създава условие за най-добър топлообмен. На различни места в колоната има специални отвори от където изтичат течни фракции и се събират в специални приемници. По-важни нефтени фракции са следните:

```
бензинова / 40 – 200 С /
лигроинова / 120 – 240 С /
керосинова / 180 – 300 С /
газъолова / 180 - 350 /
```

Интервалите на кипене на отделните нефтени фракции са доста широки. Следователно те представляват смеси от различни въглеводороди. Нефтените фракции обикновено се използват като течни горива. След допълнителното им пречистване / рефинация / от някои вредни компоненти те представляват вече готови нефтопродукти.

От долната част на колоната излиза течен остатък който се нарича мазут. Представлява черна вискозна течност, съставена предимно висококипящи въглеводороди, които не дестилират при температурата, подържана в ректификационната колона. Мазутът се използва като гориво в промишлеността. От мазута чрез вакуумдестилаиця се получават омазочни масла. Вакуумдестилацията се извършва в апарати, подобни на ректификационните колони в които обаче е създадено ниско налягане

Остатъкът от вакуумдестилацията на мазута се нарича гудров.

Той е пластичен и се използва за добиване на асфалт за пътищата.

Мазута може да се подложи на химическа преработка, при която се получава бензин.

НЕФТОПРОДУКТИ

В зависимост от употребата им нефтопродуктите се разделят на групи

- 1 горива и смазочни масла
- 2 суровини за химическата промишленост

Втората група продукти придобива все по-голямо значение, тъй като без тях нефтът се използва по-пълноценно и икономически по-изгодно вместо да се гори, тъй се превръща в продукти с по-висока потребителска стойност. Такава съдба на нефта е била придсказана от Д. И. Менделеев, който е казал: "Да се гори нефт, е все едно да се горят банкноти."

Като горива се използват нефтопродукти, които представляват фракции получени при преработка на нефта. Техният състав и свойства зависят от начина, по който са получени.

Сгъстен газ пропан-бутан. Той се получава главно от нефтените газове и представлява смес, в която преобладават пропанат и бутанат. Съхранява се и се продава в стоманени бутилки, втечнен под налягане около Ра / 2а / . Той е много евтино и удобно за работа и високо калорично гориво. Тъй като пропанът и бутанът образуват смеси с въздуха, към газа , използван за битови нужни се прибавя силно миришещи съединения, които се усещат в минимални количества и така се откриват и най-ниски концентрации от газ. За избягване на експлозии и задушаване се затварят крановете на газовите инсталациии и добре се проветряват помещенията.

Бензин.Получава се от бензиновата фракция, отделена при преработка на нефта.Обикновено съдържа наситени, ненаситени, циклоалкални и ароматни въглеводороди с пет до дванадесет въглеродни атома / /. Използва се като карбураторно гориво в моторите с вътрешно горене на автомобилни и самолетни двигатели. Самолетите консумират специален авиациионен бензин, който е повисококачествен / с по – високо октаново число, специално рафиниран и т.н./

Специална характеристика на бензините като гориво в карборатурните двигатери на моторите с вътрешно горена е тяхната детонационна стабилност. Един бензин е толкова по-устойчив на детонация, колкото по-голямо е количеството на съдържащите се в него ненаситени, ароматни и насите въглеводороди с разклонена верига.

За определянето на тази стабилност на бензина се използва октановата скала и т. нар. октаново число. В октановата скала въглеводородите п-хептан има октаново число 0,а изооктанът / 2,24 — триметил пентан / октаново число — 100. Когато един бензин е с октаново число 96, това означава, че той има детонационна стабилност на смес от 96 части изооктан и 4 части п-хептан. Един бензин е толкова по-висококачествен, колкото октановото му чесло е по-високо.Съществуват бензини с октаново число и над 100.

За повишаването на октановоно число на бензините към тях се прибавят високооктанови и антидетонационни вещества, като тетраетилово Рь .То е силно отровно и в някои страни употребата му е забранена.

Бензинът се използва още като разтворител, например в каучуковата прмишленост, като екстрогент / екстракционен бензин / за извличане на растителни масла от семена и др. За екстракция на природни продукти — ценни съставки на различни билки и етерично — маслени растения, се използват петролев етер / бензинова фракция с интервал на кипене 40 • -70 • С/.

Керосин.Нарича се още петрол или газ за горене.Получава се от керосиновата фракиця, която съдържа въглеводороди . Използва се за осветление / газените лампи / и като тракторно гориво,а след специална рефинация и като гориво в реактивните двигатели на звуковите и свръхзвуковите самолети / авиационен керосин/.

Газъол.Съдържа въглеводороди . Използва се гориво / нефта/ за нефтовите печки и за дизеловите двигатели на различни транспортни средства: автомобили, локомотиви и др.

Използваните горива в дизеловите двигатели за разлика от горивата в карбораторните двигатели трябва да съдържат висококипящи въглеводороди с неразклонени вериги. И тук най-важна характеристика е антидетонационната стабилност на горивата. Зе нейната оценка се използва цетановата скала, която определя запалителната стабилност на горивата. Цетаново число 100 има наситени въглеводороди цетан / n-хексадекан/, а 0 - /нула / - ароматният въглеводород аметилнафталин

Нормалните алкани с дълга права верига имат високи цитанови числа, а най-ниски – ароматните въглеводороди.

Керосинът и газъолът намират приложение и като суровини при вторичната

преработка на нефта.

Смазочни масла.Те представляват практически нелетливи и вискозни течности.Използват се за смазване на триещи се части в различните машини и съоражения с цел намаляване на триенето и на износването им.Поризвеждат се смазочни масла с различно предназначение и това определя наименованията им:

- машинни
- компресорни
- турбинни
- автомобилни
- авиационни и др. масла

ВТОРИЧНА ПРЕРАБОТКА НА НЕФТ

Тъй като количеството на бензина получаван чрез дестилация на суров нефт е сравнително малко / около 20% / били потърсени начини за увеличаване добива му чрез допълнителна преработка на по-тежките и наситени фракции. За решаването на този въпрос бил използван известният факт, че при високи температури, по-висококирящите въглеводородисе разпадат, като дават въглеводороди с по-къси въглеводородни вериги, по-нискокипящи. Промишленото провеждане на този процес представлява вторичната преработка на нефта и е известно като крекинг процес.

Крекинг процес се нарича този начин на химична преработка на нефт и нефтени фракции, при който в резултат на хиляди процеси се получава по-ниско кипящи въглеводороди и се увеличава количеството на бензина.

Различават се два вида крекинг-процеси:

термичен крекинг- протеча при високи температури

каталитичен крегинг – протича при налягане, но в присъствие на катализатори.

На термичен крекинг, който се провежда при температура 500 • -

5500 • се подлагат висококипящи фракции, включително и мазут.Използва се апаратура, подобна на апаратурата при дестилация на нефта. Получените продукти се изолират също като отделните фракции чрез ректификация / повторна дестилация на отделните фракции/.

При условията на термичния крекинг се разкъсват въгле-водородни връзки от по-низшите наситени и не наситени въглеводороди и водород. Например – при термичното разпадане на въглеводорода хексадекан

Могат да протекът следните реакции

При по-високи температури / над 650 ■ - 700 ■ протича процеса пиролиза на нефта.

Основните продукти на пиролизата на нефта и термичния крекингса крекинг – газът и бензинът. Крекинг газът се състои от водород и низши алкени – етилен, пропилен и др. След разделяне, те се използват като суровина в органичния синтез. При термичния крекинг остава и недестилиран остатък, който се използва като гориво в индустриалните пещи. От него се правят въглени електроди и кокс.

Крекинг – бензинът се отличава по състава си от бензина, получен чрез

дестилация на готов нефт. Крекинг — бензинът винаги съдържа и алкени. Следователно, можем да различим бензин получен чрез дестилация в ректификационна колона или чрез крекинг посредством реакциите за двойна връзка — обезцветяване на бромна вода и взаимодействие с калиев перманганат.

При дълго съхранение алкените от крекинг – бензина се окисляват и полимеризират и по този начин онечиства бензина. Затова към крекинг- бензините се прибавят различни стабилизиращи добавки.

При крекинг-процесите наред с реакциите на разкъсване на въглеродните вериги протичат и реакции при които се променя самата въглеродна верига. Например – от въглеводориди с прави въглеродни вериги се получават техни изомери с разклонени въглеродни вериги. Тези реакции се наричат реакции на изомеризация и са широко застъпени при провеждането на каталитичния крекинг Например-

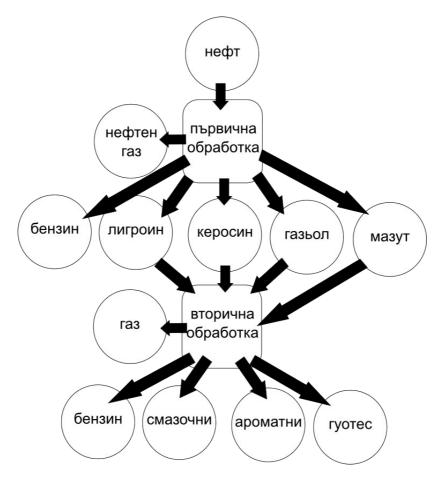
Като катализатори при каталитичния крекинг в промишлеността най-често се използвуват природни или алуминиеви силикати. Процесът се провежда при пониски температури от колкото при термичния крекинг (под 500°С°). Освен реакции на изомеризация при каталитичния крекинг протичат реакции на циклизация и на дехидриране. Например от n-хексан в резултат на циклизация се получава циклохексан:

$$CH_2$$
 — CH_2 —

При дехидриране нациклохексан се получава бензол:

$$CH_2$$
 CH_2 CH_2

Реакциите на дехидриране и циклизация твърде често протичат заедно, затова този процес се нарича дехидроциклизация, а образуването на ароматни въглеводороди ароматизация на нефта. За повишаване степента на протичащата дехридоциклизация в промишлеността, се използуват платинови катализатори. Такъв каталитичен крекинг се нарича риформинг. Чрез риформинг процеса се подобрява качеството на получените бензини. Те са с повишено съдържание на ароматни въглеводороди. Освен за полуаване на висококачествени бензизи пиформинг-процесите се прилагат за получаване на ароматни въглеводороди, които след разделяане се използуват в органичният синтез. Етапите на преработка на нефта и основните продукти получавани от него се виждат от следната схема:



Вторичната преработните фракции се използува много широко в съвременните нефтопреработващи заводи. В нефтохимическите ни комбинати край Бургас, Плевен чрез дестилация, крекинг и риформинг — процесите се получават найразообразни течни моторни горива, смазочни масла и големи количества различни видове въглеводороди необходими за промишления органичен синез.

Каменни въглища. Кокс и Коксохимия

Въглищата са един от основните видове твърди горива, които се използуват много отдавна за получаване на топлина и енергия. Основната им съставна част са въглеродосъдържащите вещества и затова се използуват и като суровина за химическата промишленост. Особено голямо е значението на въглищата и продуктите от тяхната преработка за металургията и промишления органичен синтез.

Преработката на въглища става чрез суха дестилация (коксуване) и чрез газификация.

<u>Коксуване на въглища.</u> Провежда се главно за добиване на кокс, необходим за доменните пещи като редуктор и като гориво. Получават се и летливи продукти, които са ценна суровина за органичния и неорганичния синтез.

Този дял от химията, който изучава преработването на въглищата до кокс и други суровини за химическата промишленост се нарича коксохимия.

Коксът се получава в коксови камери . Няколко десетки камери се обединяват в големи коксови батерии. Отделните коксови камери се пълнят с въглища и се нагряват в отсъствие на въздух при температура 1 000°С в продължение на 12-16 часа. Във всяка камера се получава твърд остатък — кокс, и се отделят летливи продукти. Коксът представлява почти чист въглерод (съдържание на въглерод над 95% и има структура близка до тази на графита.

Летливите продукти се събират, охлаждат и се разделят на коксов газ, камено въглена смола (каменовъглен катран) и надсмолна вода. От коксовия газ се отделят ценните му съставки, след което се използува за гориво в самите коксови пещи. Той съдържа въглероден окис, водород, въглероден двуокис, амоняк, етилен, метан и др. Амонякът се улавя с разтвор на сярна киселина като амониев

сулфат, който намира приложение като тор. Водородът се използува при производството на амоняк. Отделя се и етиленът и се използува като суровина за органичния синтез.

Камено въглената смола съдържа главно ароматни съединения: бензол и негови хомолози, феноли и ароматни въглеводороди с кондензирани бензолни ядра – нафталин, антрацен и др. Тя е основен източник за получаване на ароматни въглеводороди и феноли. Фенолите се отделят от ароматните въглеводороди чрез последователно обработване с основа и въглероден двуокис

Ароматните въглеводороди се разделят чрез фракционна дестилация. От получените фракции обогатени на отделни въглеводороди се получават чист бензол, толуол, етидбензол, нафталин, антрацен и смес от о-, m- и р-диметилбензоли (ксилоли).

У нас кокс и ароматни въглеводороди се получават в коксо химичния завод при СКК "Л.Брежнев" в Кремиковци.

Газификация на въглищата (на твърдите горива). За преработването на въглищата и други твърди въглеродосъдържащи горива, например кокс, до газообразно гориво се провеждат т.нар. газификация. Тя се състои от непълното им окисление при висока температура до газообразен продукт – генераторен газ, чиято горлива съставка е въглеродния окис.

Генераторния газ се получава в големи стоманени шахти — газгенератори. В шахтите се поставя определен слой гориво (обикновено въглища или кокс), което се запалва от долу и от там се продухва въздуха. Протича окисление на въглерода на въглищата или на кокса от кислород на въздуха до въглевод. Окис и въглероден двуокис.

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO + Q$$

 $C + O_2 \longrightarrow CO_2 + Q$

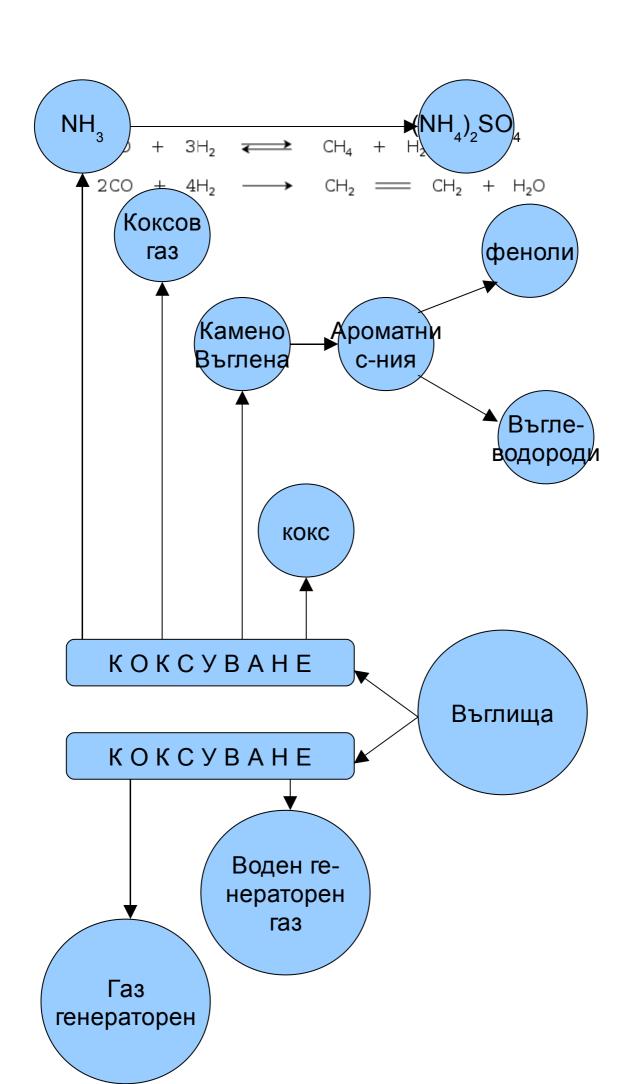
Двете реакции са екзотермични и температура в долната част на газгенератора силно се повишават. При преминаване на горещите газове през горните слоеве на въглищата (кокса) става взаимодействие на въглеродния двуокис с тях при което протича реакцията

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO - Q$$

Тази реакция е еднотермична и температурата в газгенератора се понижава, но общия топлинен баланс в него остава положителен и се поддържа температура около 1 000°С. Получената горлива газова смес се състои главно от азот и въглероден окис и се нарича въздушен генераторен газ (за по-кратко се нарича само/воден газ). В този случай се окислява от водата

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Водният газ се състои главно от въглероден окис и водород и е по-калорично гориво от водния газ. Водния газ е подходяща по състав смес за синтез на ценни химични продукти. При подбиране на подходящи условия (температура, налягане, катализатори, съотношение на въглероден окис и водород) от него могат да се получат различни органични продукти съгласно уравнението



Първата реакция е равновесна. Тя се използува в практиката за получаване на смес от въглероден окис и водород от природен газ, богат на метан. Тази реакция е известна като конверсия на метана.

Въз основа на факта, че от въглероден окис и водород може да се получат въглеводороди се стигнало до идеята за получаване на твърди горива пред воден газ на изкуствено течно гориво – синтетичен бензин. Тази идея е била реализирана в промишлени мащаби главно от страните непритежаващи нефт. Получения синтетичен бензин обаче се оказал с ниско октаново число, тъй като съдържал главно алкани с неразклонена въглеродна верига. Тази смес, неподходяща за гориво (съдържа и алкени с двойни връзки в края на въглеродната верига) е намерила добро приложение за синтеза на повърхностно-активни вещества и за получаване на наситени въглеводороди с дълга верига, каквито рядко се срещат в нефта. Въглищата са важен източник на топлина, на енергия и на суровини за хим. промишленост. На фигурата са показани етапите на преработка на въглищата и основните продукти получени от тях.

Хидроксилни производни на въглеводородите

Класификация взависимост от броя на хидроксилните групи и взависимост от въглеводородните радикали

Алкохолите и фенолите са хидроксилни производни на въглеводородите. Те се разглеждат като производни на въглеводородите в молекулата на които един,два или повече водородни атоми са заместени с хидроксилна група. В молекулата на алкохолите, хидроксилните групи са непосредствено свързани с мастен радикал, а при фенолите – с ароматен радикал

$$C_2H_5OH$$
 - алкохол O - фенол

Според броя на хидроксилните групи в молекулата алкохолите и фенолите биват едновалентни, двувалентни и многовалентни. Едновалентните феноли и алкохоли се разглеждат като производни на въглеводородите, в които един водороден атом е заместен с една хидроксилна група.

Двувалентните алкохоли и феноли са производни на въглеводородите, в които два водородни атоми са заместени с две хидроксилни групи

$$H_2$$
С — ОН ДВУВАЛЕНТЕН АЛКОХОЛ О ДВУВАЛЕНТЕН ФЕНОЛ Н $_2$ С — ОН ЕТАНДИОЛ ОРТОДИХИДРОКСИ БЕНЗОЛ

Многовалентните алкохоли и феноли са съединенията, които се разглеждат като получени от въглеводородит, в които три и повече водородни атома са заместени хидроксилни групи. Например глицерина е тривалентен, алкохол, а вициналния трихидроксиден зол е тривалентен, фенол:

$$H_2C$$
 — ОН ОН ОН H_2C — ОН ОН ОН ОН ГЛИЦЕРИН ТРИХИДРОКСИ БЕНЗОЛ

Според вида на радикала свързан с хидроксилната група алкохолите биват мастни(наситени и ненаситени) и ароматни.Мастните наситени, едновалентни алкохоли се разглеждат като (получени) производни на алканите, в които един, водороден атом е заместен с една хидроксилна група.Следователно, те образуват хомоложен ред с обща

Наименованията на наситените едновалентни алкохоли се образуват от наименованията на съответните въглеводороди и окончанието "ол" или от наименованията на съответния радикал и окончанието "ОВ" и думата "алкохол". Наситен двувалентен алкохол е етандиола агривалентен, пропантриола:

Ненаситените мастни алкохоли са производни на ненаситените мастни въглеводороди в които един,два или повече водородни атоми са заместени с хидроксилни групи:

Ароматните алкохоли и производни на ароматните въглеводороди в които един,два или повече водородни атоми от страничната верига са заместени с хидроксилна група

В зависимост от мястото на хидроксилната група едновалентните алкохоли биват: първични ,вторични и третични. Първичните алкохоли са алкохоли в които хидроксилната група е свързана с първичен въглеводороден атом:

Вторични алкохоли са алкохоли в които хидроксилната група, е свързана вторичен въглероден атом, а третични с третичен

II. Изомерия -> верижна и позиционна.

При алкохолите и фенолите (при хидроксилните производни на въглеводородите) има верижна изомерия. Тя се определя от възможността на въглеродния атом да образува както прави така и разклонени вериги. При ар. алкохолите и фенолите верижната изомерия се определя от вида на страничната верига. Съединенията

$$H_3$$
С — H_2 С — H_2 С — OH — H_3 С — CH — H_2 С — OH — H_3 С — CH — H_2 С — OH — H_3 С — $H_$

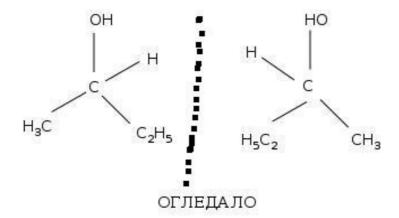
верижни изомери са и (съединенията)следните феноли

При алкохолите и фенолите има и позиционна изомерия. Тя се определя от мястото на хидроксилната група. Например при бутанола са възможни следните позиционни изомери

При едновалентните феноли няма позиционна изомери. При двъвалентните феноли има три изомери (O,m,p)

При тривалентните феноли също има 3 позиционни изомера V,AS,S

При алкохолите съществуват и оптична изомерия. Тя се появява когато в органичното съединение има асиметричен въглероден атом. Асиметричен въглероден атом е въглероден атом четирите валенуми на които са свързани със различни заместители. В този случай в следствие на тетраетричното разполовение на заместителите молекулата не е симетрична, т.е. няма равнина, ос или център на (въртене) симетрия. Ако такава молекулапоставим пред огледало молекулата и огледалният й образ не са еднакви - те се отнасят както лявата към дясната ръка. Предметът и огледалният му образ са два изомера. Те имат еднакви физични и химични свойства. Отличават се само по въртенето на равнината на поляризираната светлина. Единият изомер върти равнината на поляризираната светлина на ляво а другия на дясно:



III.Общи и специфични(свойства) методи за получаване.

Общ метод за получаване на хидроксилни производни е взаимодействието на съответните халогеннопроизводни , а натриева основа (NaOH)

$$C_2H_5CI + NaOH$$
 \longrightarrow $C_2H_5OH + NaCI$ ЕДНОХЛОР ЕТАН ЕТИЛОВ АЛКОХОЛ
$$C_2H_5CI + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + NaCI$$
 ЕДНОХЛОР БЕНЗОЛ ФЕНОЛ

Лабораторно този метод се провежда като вместо натриева основа се използва влажен Ag2O(сребърен окис)който се отнася като сребърна основа

$$C_2H_5$$
 — CI + AgOH — C_2H_5 OH + AgCI
ЕДНОХЛОР ЕТИЛОВ
ЕТАН АЛКОХОЛ

Алкохолите се получават и през хидратиране на съответните алкени при катализатор фосфорна киселина (H3POn)

$$H_2C$$
 = CH — CH₃ + HOH $\stackrel{H_3Po_4}{\longrightarrow}$ H_2C — HC — CH₃ $\stackrel{}{\mid}$ $\stackrel{}{\mid}$ $\stackrel{}{\mid}$ CH $\stackrel{}{\mid}$ ПРОПЕН 2 ПРОПАНОЛ

Фенола се получава от каменовъгленния катран. Метиловия алкохол се получава при суха дестилация на дърва, затова се нарича дървесен спирт. Получава се от въглеводороден окис и водород

$$R \longrightarrow C \longrightarrow O$$
 $+ H_2 \longrightarrow Ni \longrightarrow R \longrightarrow C \longrightarrow H$ ПЪРВИЧЕН АЛКОХОЛ

$$\stackrel{R}{\triangleright}$$
 C = 0 + $\stackrel{H_2}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Ni}{\longrightarrow}$ $\stackrel{R}{\triangleright}$ C = 0
 $\stackrel{R}{\longrightarrow}$ ВТОРИЧЕН АЛКОХОЛ

$$CO + 2 H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C \longrightarrow OH$$

Етиловия алкохол се получава и при ферментация на плодове с сокове. Под действието на биокатализатор, наречени ферменти или ензими, които се съдържат в някой микроорганизми въглехидратите се разпадат на етилов алкохол и въгл. двуокис

Микроорганизмите изолзват отделената при горния процес химична енергия за своята биологична дейност. Този процес се нарича алкохолна ферментация.

Под ферментация се разбира разлагане(разпадане) на сложни органични в-ва(най-често въглех. и др.) до прости продукти под влияние на съответните биокатализатори-ферменти. Полученият при ферментация алкохол се отделя чрез дестилация. А глицерина се получава от (едно,две,три)1,2,3 трихлоропан и водна пара

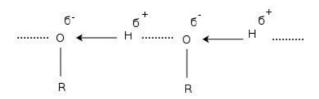
IV.Сравнително разглеждане на химичните свойства на алкохоли

и феноли в зависимост от електронния строеж. Физични свойства.

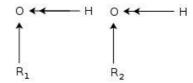
Алкохолите и фенолите образуват хомоложни редове. Например наситените едновалентни алкохоли образуват хомоложен ред с обща формула . Както във всеки хомоложен ред физичните свойства се изменят правилно. Първите членове са течни, а висшите са твърди вещества. Низшите алкохоли са добре разтворими във вода а при по-висшите разтворимоста намалява. Причината за това е,че относителния дял на радикала в алкохолите расте а дела на хидроксилната група която определя разтворимостта във вода намалява. Защо хидроксилната група определя разтворимостта във вода на алкохоли? Знаем, че връзката Н - О е полярна. Тъй като кислородния атом е по-силно електроотрицателен той привлича към себе си общата електронна двойка в следствие на което електронната влътност при него се повишава и той се натоварва с частичен отрицателен . Водородния атом се натоварва с астичен положителен товар . Във молекулата на алкохолите се оформят два полюса. товар Разноименните полюси на двете молекули се привличат в следствие на което между тях освен обикновенните междумолекулни сили, действат и допълнителни електрични сили. Това определя по-силното взаимодействие между отделните молекули. Електричните сили които възникват между отделните молекули определят наличието на един вид нова връзка наречена (водородна връзка).

За разлика от ковалентната връзка, водородната връзка се означава с пунктирана линия. Причината за образуването на водородната връзка е следната. При кислородния атом на хидроксилната група има две неподелени електронни двойки. В следствие тези неподелени електронни двойки електронната плътност при кислородния атом е повишена.

Водородния атом има намалена електронна плътност, тъй като връзката водород-кислород (H-O)е полярна. Водородният атом от едната молекула взаимодейства с кислородния атом от другата молекула в следствие на което възниква водородната връзка.



Поради наличието на водородни връзки между молекулата на водата и молекулата на алкохола разтворимостта във вода на алкохоли е значителна. С увеличаване дължината на алкаловия радикал, здравината на тези връзки, намаляват защото полярноста на връзката водород-кислород (H-O) намалява и здравината на водородната връзка също намалява.



Образуването на водородни връзки може да стане между две или повече молекули на алкохолите.Поради наличие на водородни връзки(в молекулите)енергията необходима за разкъсване на връзките между молекулите се увеличава за това алкохолите имат по-висока температура на кипене от въглеводородите които имат същата молекулна маса. Със повишаване на броя на хидроксилните групи разтворимостта във вода се увеличава селдователно двувалентните алкохоли ще имат по-голяма разтворимост от едновалентните,с тривалентните по-голяма от тази на двъвалентните. Фенолите са малко разтворими във вода,при обикновенни условия. При повишаване на температурата разтворимостта на феноли във вода се повишава. Разтвора на фенол във вода се нарича карболова вода. Хидроксилната група е функционалната група на алкохоли и феноли. Тя определя много от физичните свойства на хидроксилните производни. Тя е причина и за общите химични свойства на алкохоли и феноли. Връзката в хидроксилната група е ковалентна,проста. Тя се осъществява между атоми които имат различна електроотрицателност, затова тя е полярна. Кислородния атом е по-силно електроотрицателен. Той изтегля по-силно електронната двойка към себе си. Електронната плътност при него се увеличава и той се натоварва с частичен отрицателен товар. Водородния атом се натоварва с частичен положителен товар.

Полярността на връзката е причина алкохолите и фенолите да имат киселинен характер-водородните атоми са подвижни и могат да се заместват.В наситените едновалентни алкохоли връзката водород-кислород не може да се разкъсва във воден разтвор, т.е. алкохолите не се дисоциират до водни катиони. Ето защо те не променят лакмуса в червено.Водородните атоми обаче могат да се заместват с алкални метали.Получават се съединения наречени алкохолати.

$$H_3C$$
 — $O: H + Na$ — $\rightarrow H_3C$ — $O: Na^+ + H$ — $\rightarrow H_2$ НАТРИЕВ МЕТИЛАТ

0
$$2 C_2H_5OH + 2 Na \longrightarrow 2 C_2H_5ONa + H_2$$
 6 HATPUEB ETUJAT
$$2 R \longrightarrow OH + 2 Na \longrightarrow 2R ONa + H_2$$
 HATPUEJ AJKOXOJAT

Взаимодействието на натрий с едновалентните алкохоли протича по-бавно в сравнение с водата

$$2 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2$$

Причината за това е,че алкохоловите радикали имат положителен индукционен ефект(имат способност да стават електрони). Това води до намаляване на полярността на връзката водород-кислород следователно и на киселинния характер на алкохолите.

$$R \longrightarrow 0 \longleftarrow H$$

 $R \longrightarrow 0 \longleftarrow H$

С увеличаване дължината на радикала индукционния ефект на радикала се засилва т.е. киселинния характер на алкохолите намалява.От електронните ефекти следва,че първичните алкохоли ще бъдат по-силни от вторичните,а те от третичните.

$$R \longrightarrow OH$$

$$R \longrightarrow CH \longrightarrow OH$$

$$R \longrightarrow R \longrightarrow C \longrightarrow OH$$

Поради взаимното влияние на хидроксилните групи двъвалентните алкохоли ще имат по-силно изразен киселинен характер ,а тривалентните още по-силно изразен киселинен характер.Този засилен киселинен характер се проявява при взаимодействието им с някой хидроокиси на двъвалентните метали. Например глицерина взаимодействува с меден хидроокис () при което се получава мастилено синьо оцветяване от меден глицерат.

$$H_2C$$
 — OH H_2C — OH

МЕДЕН ГЛИЦЕРАТ

Фенолът има по-силно изразен киселинен характер от алкохолите. Причина за това е делокализационния ефект, р.електроните от кислородния атом се делокализират п-електроните на бензолното ядро. Налице е р-п делокализационен ефект.



В следствие на делокализационния ефект електронната плътност при кислородния атом намалява. Той привлича към себе си електронната двойка, и връзката водород-кислород става силно полярна в следствие на което под действие на полярни разтворители, тя може да се разкъса т.е. фенола се дисоцира като киселина. Ето защо освен с алкални метали той взаимодействува и с основи и променя лакмуса в червен.

Фенолът се отнася като слаба едноосновна киселина. Степента на електролитна дисоциация е по-малко дори от степента на електролитната дисоциация на въглеродната киселина(). При взаимодействие с основи (при неутрализация) се получават соли наречени фенолати. Като соли на слаба киселина и силна основа те имат основен характер.

На хидроксилната група се дължи и взаимодействието на алкохолите с хологеноводороди. При взаимодеиствие с халогеноводороди протича следната реакция.

От механизма на тази реакция се вижда, че е от етиловия алкохол се откъсва хидроксилната група. При това електронната двойка от връзката въглерод-кислород остава при кислородния атом и тя служи за образуване на ковалентната връзка с водородния катион от бромоводорода. Образува се вода. Връзката

която се образъва във водата е донорно-акцентропна. Кислородния атом е донор. Той отдава готова електронна двойка ,а водородния катион е акцептор. Той приема готова електронна двойка.

! Хидроксилната група определя и взаимодействието на алкохоли с киселини. Процеса се нарича ЕСТЕРИФИКАЦИЯ, а получените съединения естери.

Естерификацията е обратим процес. Както при всички обратими процеси. Както при всички обратими процеси се достига до състояние на химично равновесие което се описва с равновесната константа

$$k = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}. C_{\text{HOH}}}{C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}. C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

За да се измести равновесието в дясно трябва да се отделят някой от получените вещества. Ето защо естерификацията се провежда в присъствие на концентрирана сярна киселина() която има водоотнемащи свойства. Сярната киселина играе ролята и на катализатор. Водородния катион ускорява естерификацията. Познати са и естери на фенолите но те се получават по косвен път.

При алкохолите протичат и реакций които засягат и целите молекули. При нагряване на алкохолите се отделя вода и в зависимост от условията, се получават алкени или етери. Например при нагряване до 140 С в присъствие на малки количества на концентрирана сярна киселина и етилов алкохол се образува дентилов етер.

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5$$
 $t < 140C$
 $C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$

Ако нагряването на етилов алкохол стане при температура над 140 С се получава етилен.

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5$$
 $C_2H_4 + H_2O$
 $C_2H_4 + H_2O$

Хидроксилните производни проявяват и свойства определящи се от радикала. Например фенолите имат ароматен характер защото съдържат бензолно ядро. Под влиянието на хидроксилната група - заместителните реакций- халогениране, нитриране и сулфониране протичат по-лесно. Причината за това е делокализационния ефект, в следствие на който електронната плътност на бензолното ядро на орто(О) и пара(Р)място се повишава и атаката на електрофилните реагенти се олеснява.

Следователно хидроксилната група ориентира елктрофилните заместители на О и Р място. Такова действие се нарича ориентиращо действие.

Нитрирането, халогенирането и сулфонирането може да изрази със следните уравнения.

S - ТРИБРОМФЕНОЛ

S - ТРИСУЛФОН

S - ТРИНИТРОФЕНОЛ

V. Приложение

Алкохолите са много добри разтворители. Етиловия алкохол се възприема от организма и затова се използува в хранителновкусовата промишленост за приготвяне на антифриз, в козметичната промишленост, за приготвяне на печатни мастила и др. Фенола се използува като дезенфикационно средство. Всички те са важна сурувина за химичната промишленост. При окисление на алкохолите се получават карбоксилни производни. От фенола се получават фенолформалдихидни смоли, лекарства, багрила, взирвни вещества и т.т.

* За алкохолите и фенолите има няколко качествени реакций. Многовалентните алкохоли се доказват с меден хидроокис ()- получава се мастилено синьо оцветяване. Тази реакция е качествена, за доказване на две съседни хидроксилни групи.

Фенолите се доказват с железентрихлорид() -получава се виолетово оцветяване.

Етиловия алкохол може да се докаже със следната качествена реакция. Към разтвор на етилов алкохол се прибавя стрит йод или калиев йодид КІ.Разтвора се загрява до кипене и се прибавят наяколко капки натриева основа (NaOH)до обезцветяване на разтвора.Получават се жълти кристали-йодоформ() и се усеща характерна миризма.

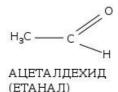
Карбонилни производни на Въглеводородите

І.Определение, видове, изомерия.

Карбонилни производни на въглеводородите са съединения, които в молекулата си съдържат карбонилна група. В широк смисъл на думата, под карбонилни производни би трябвало да се разбират алдехидите, катодите, карбонилните киселини и т.н. Най-често обаче под карбонилни производни на въглеводородите, се разбират само алдехидите и кетоните. Алдехидите са карбонилни производни които съдържат карбонилна група, едната валенция на която е наситена с водороден атом, а другата с радикал (или втори водороден атом.) Функционалната група на алдехидите с групата която се нарича алдехидна група.

Съединенията, в които и двете валентни връзки на карбоксилната група са свързани с радикали се наричат кетони. Функционалната група на кетоните е :

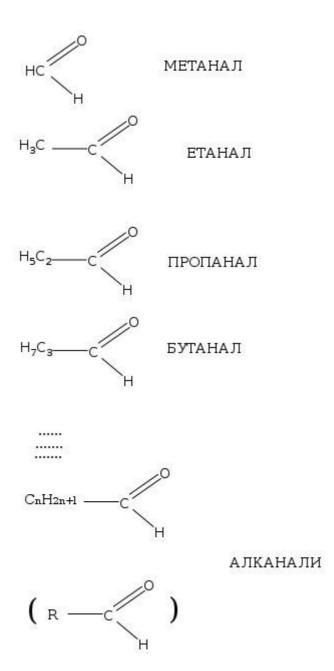
наречена кетонна група. Алдехидите са производни на въглеводороди, в които един, два или по-вече водородни атоми са заместени с алдехидна група. В зависимост от броя на алдехидните група. В зависимост от броя на алдехидните група те биват моно-, ди-, и полиалдехиди



ЕТАНДИАЛ

В зависимост от радикала свързан с алдехидната група алдехидите биват масни (наситени, ненаситени) и ароматни.

Алдехидите от всеки вид образуват хомоложен ред. Хомоложния ред на наситените мастни моноалдехиди е следния.



Наситените моноалдехиди могат да се разглеждат като произлезли от алканите , в молекулата на които един водороден атом е заместен с алдехидна група

Изклучение прави само мравучения алдехид.

В зависимост от броя на кетонните групи, кетоните биват монокетони (които свързват една кетонна група), ди – и поликетони (които съдържат две или повече кетонни групи)

В зависимост от вида на радикалите свързани с карбонилната група, кетоните биват мастни (наситени и ненаситени) ароматни и смесени.

Всеки вид от тези кетони образува хомоложен ред, хомоложния ред на наситените монокетони е следния.

Наименованията на алдехидите много често са травиални.По системата ЮПАК наименованията им се образуват от наименованието на съответния въглерод и окончанието "-ал"

Кетоните също имат травиални наименования (ацетон) но по системата ЮПАК наименованията им се образуват кат към наименованието на съотвения въглеводород се прибави окончанието "он".Наименованията на кетните се образуват и акто пред думата "кетон" се означат наименованията на радикалите.

При алдехидите и кетоните има верижна изомерия. Тя се определя пт възможноста на въглеродния атом да образува както прави ,така и разклонени вериги.

При алдехидите позицияонна изомерия няма. Алдехидната група се намира винаги в началото на веригата и нейния възлеводороден атом се означава като първи.

При кетоните има и позиционна изомерия.Тя се определя от мястото на кетонната група.

Физични своистжа. Молекулен стореж.Свойства и получаване. Както във всеки хомоложен ред физичните свойства се изменят правилно.Първия член на алдехидите (формалдехидът) е газ , следващите са течност , а въсшите – твърди вещества.Първите членове от хомоложния ред на кетоните са течности ,а висшите – твърди вещества.Алдехидите и кетоните кипят при по-ниска температура от съответните алкохоли, защото при тях няма възможност за образуване на водородни връзки.С увеличаването на молекулната маса в следствие на увеличаване на относителния дял на радикала , разтворимостта намалява.Първите членове са разтворими във вода , а въшите са практически неразтворими. Функционалната група на карбонилните съединения е карбонилната група.Въглеводородния атом в нея е свързан с един кислороден атом.Връзката въглеводород , кислород (С = О) е двоина .Еднат

(C = O) За разлика от връзката въглепод – въглерод ,тази връзка е силно полярна.

връзка е Т а втората П връзка

Кислородния атом има по – голяма електропроницателност

от въглеродния атом в резултата на което електронните двойки са разположени несиметрично – по – близко до атома ц по – голяма електроотрицателност.

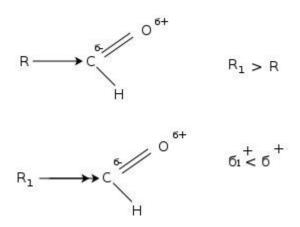
Електронната плътност при този атом се повишава, и тои се натоварва с частичен отрицателен товар, а въглеродния атом – атом се по – малка отрицателност с частичен положителен товар.Тъй като имат различна подвижност, по – силно се поляризира П връзката. Кетоните са още по слабо реакт. с-я за имат 2 R с – зани с карбонилната група .Те имат пол. Инд. Ефект и водят намаляване полярноста на в – ката С

R — C 6+ 0 6-

Върху в — — — полярноста на връзките оказва влияние и радикалите свързани карбонилната група. С увеличаване големината на наситените мастни

радикали способността им да отдават електрони се вовеличава което води до намаляване на полярността на връзката C=O. Ето защо с увеличаване на молекулната маса актовноста на

алдехидите намалява.



Въглеродния аом в алдехидите е в състояние на SP² хибридизация. Следователно, въглеродния и непосредствено свързаните с него атоми лежат в една равнина следователно алдехидната група има равнинен строеж. Поляризирата двоина връзка определя голямата химична активност на алдехидите. Те участвуват в

присъединителни реакций. При присъединяването на водород към алдехид се получава първичен алкохол.

$$H_3$$
С — H_2 С — C — C

Взаимодействието с водород на кетоните протича по-трудо, защото под действие на двата радикала полярноста на връзката С=0 се намалява. Получават се вторични алкохоли.

За алдехидите са харакерни и реакции на полимеризация ,например при частична полимеризация на ацеталдехид се получава матаалдехид (......) При поликондензация на фенол и формалдехид се получава полифенолформалдехид.

Под влияние на полярната карбонилна група, водородния атом в алдехидната група става силно подвижен, става

допълнителна поляризация на връзката водород –въглерод. Ето защо алдехидите много лесно се окисляват, дори и откислорода на въздуха. Специфични окислители за алдехидната функционална група са сребърния окис - Ag2O и медния двуьидрокис Cu (OH)2. Те се използват за доказване на алдехидната група. Ако към разтвора на сребърен окис в амоняк се прибави формалдехид и смест се нагрее, скоро по стените на съда ще се отдели сребро (сребърно огледало). Протича следния окислително редукционен процес:

Окислително редукционната реакция с медния двудухроокис протича, когато към утайката от се прибави формалдехид и сместа се нагрее. В този случай продука на реакциата е двумеден окис, който представлява червена утайка.

Тъй като е утайка, за да протече процесът по- глад, в практиката се използва т. Нар фелинфов разтвор, в който медния двухдроокис е разтворен е в разтворено състояние и лесно реагира.

Кетоните се окисляват много по-трудно от алдехидите,, понеже не съдържат водороден атом, посредствено свързан с карбонилната група. Те не редуцират фелингов разтвор и сребърния окис. Силни окислители обаче окисляват кетоните, при което въглеродната ворига се разкъсва в съседство с карбонилната група.

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
 & & \\
C & \xrightarrow{[D]} & C + CO_2 + H_2O \\
 & & \\
CH_3 & OH
\end{array}$$

ОЦЕТНА КИСЕЛИНА

Взаимодействието със сревърен окис и фелингов разтвор са качествена реакция за доказване на АЛДЕХИДИ.

Ароматнитте алдехиди имат по-слабо изразени редуционни свойства на връзката въглерод – кислород (C=O) .Вследствие наличието на П-П делокализационен ефект – П електрона от двойната връзка се делокализира с П електрона от бензолното ядро.

Освен свойствата определящи се от алдехидната и кетонната група, алдехидите и кетоните проявяват свойства определящи се от радикалите. Например оцетонеът може да се халогенира. По този начин например може да се получи бромацетон. Бромипането става по-лесно от колкото

при въглеродите, защото под влиянието на карбонилната група водородните атоми особено на α място сорямо C=O група водородния атом става по –подвижен.

$$H_3C$$
 — C — CH_3 + Br_2 — H_3C — C — CH_2Br + HB — O — O

При ароматните алдехиди и кетони заместването на водородни атоми в бензолното ядро протича по-трудно тъй като алдехидната група води до намаляване на електронната плътност в ядрото. Заместителните електрофилни реакции – халогениране ,нитрирана с сулфониране , ще протичат по- трудно , алдехидната група ориентира заместителите в

бензолното ядро на т-място

Алдехидите се получават при дехидриране или каролитично окисление на първични алкохоли. Например формалдехид може да се получи от мерилов алкохол при окисление в присъствие на катализатор (мед, платина)

$${\rm H_3C} \longrightarrow {\rm OH} \stackrel{t^{\circ}({\rm Cu;\,Pt})}{\longrightarrow} {\rm HC} \stackrel{{\rm O}}{\longleftarrow} {\rm H} + {\rm H_2}$$

Кечтоните се получават при окисление или дехидриране на вторични алкохоли. Например при окисление или дехидриране на вторичен пропилов алкохол се получава ацетон.

$$H_3C$$
 — CH — CH_3 — H_3C — C — CH_3 + H_2 OH

Характерни и специфични методи за получаване на най-важните в промишлениоста алдехиди и кетони.

Формалдехидът може да се получи при каталитично окисле на метан (СН4)

Ацеталдехидът пък се получава по метода на Кучеров – присъединяване на вода към ацитилен в присъствие на катализатор (живачна сол [Hg]+)

$$\begin{array}{c|c} H & \\ \hline C & \\ \hline H & + HOH & \stackrel{\text{(Hg соли)}}{\longrightarrow} & \boxed{\begin{array}{c} CH_2 \\ \hline \\ CH & OH \end{array}} & \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \\ CHO \\ \hline \end{array}$$

Ацеталдехид може да се получи при окисление на етилен.

3.Приложение

Тъй като алдехидите и кетоните са много реактивоспособни съединения, те са важна суровина за химическата промишленост, някой от тях се използвуват добри разтворители – например ацетон.

Сравнително

Разглеждане свойствата на алдехиди и кетони във връзка със сторежа им

- 1.Определение за алдехиди и кетони
- 2.Строеж на карбонилната група.Физични свойства [до получаване]

Окисление				
	Взаимодейс	Полимеризац	Със слаби	Със силни
	твие с H²	ия и	окислители	окислители
		поликонденз		
		ация		

Алдехид	Първични	Да	Да	Да
	алкохоли		(
			.)	
Кетони	Вторични	-	-	Да
	алкохоли			

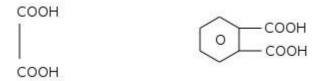
Карбоксилови киселини

1.Хомоложен ред на наитените едноосновни карбоксилови киселини

Карбоксиловите киселини са съединения, които съдържа в молекулата си карбоксилна (- COOH) група следователно, те могат да се разглеждат като производни на въглеводородите в които един, два или повече водородни атоми са заместени с карвоксилните групи.В зависимост от броя на карбоксилните групи, киселините биват едноосновни, двуосновни и многоосновни.Например мравчената и оцетната киселина са едноосновни.

НСООН Мравчена киселина СН3 СООН оцетна киселина

Оксаловата и фталовата киселина са двуосновни киселини:



Оксалова киселина

фталова киселина

В зависимост от радикала свързан с карбоксилната група киселините биват мастни (наситени и ненаситени) и ароматни.

С2Н5СООН киселина

-маснта ,аситена едноосновна пропанова

Пропанова киселина

Н2С=СН-СООН -мастна, ненаситена едноосновна киселина

Пропенова киселина

Киселините от всеки вид образуват хомоложни редове. Хомоложния ред на мастните наситени едноосновни киселини е следният

OOH	метанова	(мравчена)
$H_3C - COOH$	етанова	(оцетна)
$H_3C_2 - COOH$	прпанова	(пропионова)
$H_7C_3 - COOH$	бутанова	(маслена)
$H_9C_4 - COOH$	пентанова	(валерианова)
•	•	
•	•	•
$H_{3i}C_{i5} - COOH$	палмитинова	•
$H_{35}C_{17}$ – COOH	стеаринова	
		•
•	•	•
R – COOH	мастни, наситени, едн киселини	ноосновни, карбоксиловки

Тези киселини се разгеждат като производни

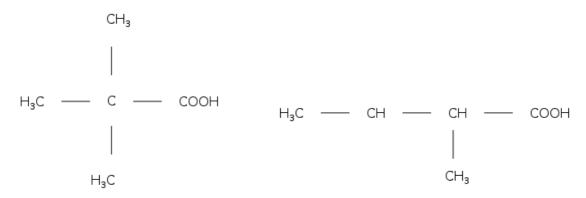
А алканите в които един водороден атом е за местен една карбоксилна група. Изключение прави мравчената киселина. Наименованията им се образуват от наименованието на съответния метанов въглеводоро в което се прибавя окончанието "ова" и думата "киселина". При наситените едноусновни куселини няма позиционна изомерия. Карбоксилната група се поставя винаги в началото на веригата и нейния въглероден атом носи винаги номер едно. Но тук е възможна верижна изомерия. Тя се определя от способноста на ввъглеродния атом да образува както прави

,така и разклпнени вериги.Например при валерияновата киселина са възможни следните изомери

$$H_3$$
С — H_2 С — H_2 С — СООН пентанова киселина

$$H_3C$$
 — CH — H_2C — $COOH$

3 метил бутанова киселина



2, 2 диметил пропанова киселина

2 метил бутанова киселина

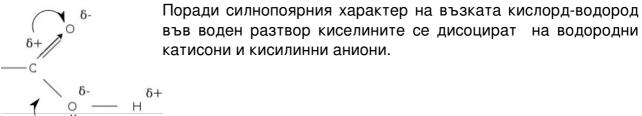
Молекулния строеж и свойствата на мастните и ароматните киселини

Строежът на карбоксилната група е следния: Въглеродния атом в карбоксилната

Група се намира в състояние на sp2 хибридизация.трите хибридизация.Трите хубридни облака участват в Нобразуването на трите връзки въглерод-въглерод(с-с),въглерод-водород(с-h),и въглерод-кислород(с-о).Нехибридезирания р електронен облак участва в образуването на II-връзката(с=0)въглерод.кислород е двойнна.Едната е а другатаII.Двойната връзка е осъществена между атоми с различна електроотрицателност.Ето защо тя е полярна.Кислородния атопм има поголяма електроотрицателност.Той изтегля към себе си електронната двойка и се натоварва с частичен отрицателен товар,а въглеродния атом се натоварва с частичен положителен товар

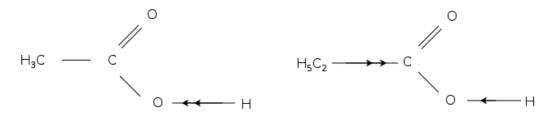
Полярната карбоксилна група блияе върху хидроксилната група. Хидроксилната група е съставена от водороден и кислороден атом. Кислорода има по-голяма електроотрицателност от водородния атом, затова връзката е полярна. Положително натоварения въглероден атом зада компенсира наситения си положителен това изтегля към себе си електронната двойка от връзката въглерод-кослород (с-о)

в следствие на което полярноста на връзката водорд-кислород се засилва. За засиления поляррен характер на връзката водород-кислород оказва вияние и делокализациянния ефект между свободната електронна двойка на кислородния атом и електроните от двойната връзка.



Ето защо водните разтвори на карбиксиловите киселини променят силия лакму в червен. Едноосновните, мастните, карбоксилови киселини са слаби киселини. Киселиният им характер отслабвас увеличаването дъжината на падикала свързан с карбоксилната група. Най-силната киселина е мравчената киселина, защото карбоксилната група в нея е свързана с водороден атом.

Мастните падикали имат положителен индуктивен ефект т.е. способност да отдават електорни.което довежда до намаляване на полярноста на връзката водород-кислород,което довежда до намаляване на полярноста на връзката водород-кислород т.е. до отслабване на киселинния характер.като колкото подълго е радикала,толкова по-силен е индукционния ефект и следователно по слаба киселината.



В ароматните киселини карбоксилната група е свързана с денсолното ядро. Под вияние на бензолнито ядро полярицацията на връзката се засилва т.е. ароматните киселини са по-силни от мастните. Коя е причината за това? р електроните от неподелната електронна двойка от кислородния атом се делокализира не само с електроните на двойката връзка въглерод-кислород но и с електроните от бензолното ядро, в следствие на което електронната плътност при кислородния атом намалява за да компенсира недостига на електрони кислородния атом изтегля силно към себе си електронната двойка.

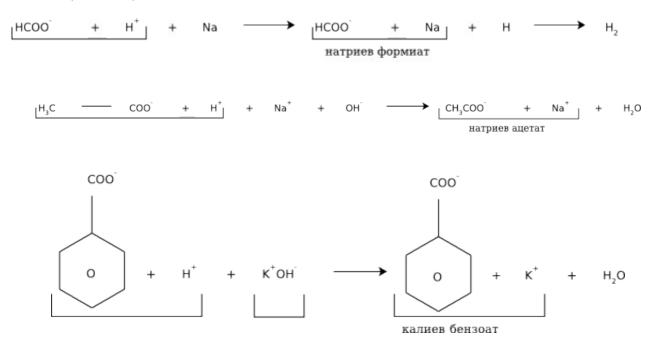
Както при другите хомоложни редове,с увеличаване на молекулната маса на наситените карбоксилови киселини физичните им свойства се изменят правилно. Така например първите три члена, са лесно подвижни течности с остра и неприятна миризма а висшите киселини са тръврди вещества, без миризма.

При разглеждане на физичните свойства на наситените карбоксилови киселини прави впечатление,че подобно на алкохолити,и тук при обикновени условия липсват пазообразни вещества. И при тези хомолози причината за

Сравнително високата температура на кипене е появата на водоридни връзки между кислороден атом на една молекула и водороден атом на друга молекула и водороден атом на друга.Водородните връзки определят свързването на две молекули на мравчената киселина в относително стабилна групировка,структората на която е следната.

Типичната за по-висолката на, температура на кипене на киселините в сравнение с алкохолите е по-голяма на полярност на връзката водород-кислород(Н-О) в карбоксилната група. По-голямата полярност на тази връзка определя и поголямата разтворимост на киселините във вода. Молекулата на киселините се свързва с молекулата на водата чрез водородни връзки които са по здрави от връзките между молекулите на алкохола и водата.

Водните разтвори на карбоксиловите киселини поради наличие на водоридни катиони проявяват общите свойства на киселините те всзаимодействат с метали, основи , окси и основи.



Този процес се нарича неотралозация. Непълното йонно уравнение с което той се изразява се следното

При взаимодействие на киселините с метали, окиси и хидрокиси се получават соли. Тези соли са соли на силни основи и слаби киселини. Затова водният им разтвор има хидроксилен характер. Карбоксиловите киселини могат да взаимодействат с алкохоли. Взаимодействието между кисеините и алкохол се

нарича естерификация.Тя е обратим процес.

Както при всички обратими процеси се дестига до състояние на химично равновесие което се описва с равновесната константа

$$R = \begin{array}{c} {\color{red} \underline{\textbf{CCH}_3COOC_2H_5} \; . \; \textbf{CHOH}} \\ {\color{red} \textbf{CC}_2H_5OH} \; . \; \textbf{CCH}_3COOH \end{array}$$

За да се измести равновесието в дясно трябва да се отдлят някой от получените вещества. Ето защо естерификацията се шрпвежда в присъствие на концентрирана сярна киселина, която има водоотнемащи свойства. Сярната киселина играе роля на катализатор —водородните катиони улесняват естерификацията. В общ вид стерификацията може да се изрази по следния начин.

$$R_1COOH + HOR_2 \iff R_1COOR_2 + H_2O$$

Видяхме,че радикала влия върху карбоксилната група. Но карбоксилната група също влияе върху радикала. Под влияние на карбоксилната група, водородните атоми и мастните радикали стават по-подвижни и по-лесно се заместват. Най-подвижни са водоридните атоми.

$$H_3C$$
 — H_2C — COOH + Cl_2 — H_3C — CH — COOH + HCl_2 — Cl_2 — Cl_2 — Cl_3 — Cl_4 — Cl_4 — Cl_4 — Cl_5 —

Карбоксилната група има ориенриращо действие.Тя ориентира заместтителите на

m-място.Например при нитратите на бензоена киселина(нитрирна смес)се получавва m-нитробензоена киселина

COOH
$$0 + HO.NO_2 \longrightarrow 0 + H_2O$$

$$NO_2$$

m-бензоена киселина

За разлика от неорганичните киселини, органичните киселини запалени горят. Получаване

Общият метод за получаван на киселините е чрез окисление на алдехиди. Тъй като алдехидите се получават при окисление на първичните алкохоли можем да приемем, че получаването на киселините става при окислени на първичните алкохоли, като мождинно се минава през алдехиди

Киселините се получават при хидролиза на мазнини.

$$H_2C$$
 — $OCOR_1$ HOH H_2C — OH R_1COOH

HC — $OCOR_2$ + HOH \Longrightarrow HC — OH + R_2COOH
 H_2C — $OCOR_3$ HOH H_2C — OH R_3COOH

(При ок)Мастните киселини могат да се получат при окисление на парафини.Например при окисление на бутана се получава оцетна киселина При окисление на ароматни въглеводороди в зависимост от дължината на радикала се окислява винаги водородния атом свързан с бензолното ядро и се получава бензоена киселина.

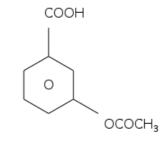
Оцетната киселина се получава и чрез ферментация на етилов алкохол(оцетна ферментация)

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Употреба

Органичните киселини имат широка употреба. Намират приложение за получаване на по-сложнит продукти например сапун.

Оцетната киселина се изпозва в хранителнно вкусовата промишленост, в кожухарството, за производството на багрила, изкуствена коприна и лекарства. Едно лекарство с универсално действие е аспирина. Той е естер на салициловата и оцетната киселина



аспирин (ацитилсалицилова киселина)

Бензоненета киселина има консервиращи свойства. Изпозва се и в медицината. Аспирин и против сърдечни кризи

Все по-разпространени са заболяванията на сърдечно-съдовавата система. Само в САЩ всяка година те причиняват смъртта на половин милион души. Списъкът на средствата на борба с тези спциално значими заболявания се увеличава непрекъснато. В него вече може да бъде включен и... аспиринът.

Когато той се появи за първи път, за него се говореше като за лечебно средство с пазостранно приложение. Обаче едва ли някой е предполагал, че аспиринът може да бъде изпозван за профилактика на сърдечно съдовите заболявания. Той предотвратява образуването на тромби, което е една от причините за сърдечните кризи. Препоръчва се употребата му при чести болки в гърдите, причинени от смущения в сърдечната дейност.

Как се е стигало до тези изводи?В продължение на цяла година 22000 американски лекари са се подложили на доброволен експеримент.От тях 11034 са всемали аспирин през ден а останалите-лекарството,което се дава на болния само за негово успокоение(плацебо).Резултатът е бил,че от кръвта на 104 души са поличили сърдечни кризи,а за втората-цифрата е била 189.Това показва ,че приемането на обикновена таблетка аспирин през ден намалява писка от сърдечни кризи при здравите хора с 45 на сто.

Аспиринът влияе върху кръвните телца,които участват при съсирването.Това намалява опасността от образуване на тромби,които спират притока на кръв и предизвикват сърдечносъдови заболявания.Но не бива да се създава погрешно впечатление,че аспиринът е "всемогъщо" средство срещо смущенията в сърдечната дейност.той се пропоръчва особено на хора,прекарали вече инфаркт,и като профилактика на исхемично болест на рърцето.Обаче в даден случаи аспиринът е противопоказен.Той не може да се употребява от страдащи от язви и гастрити.Ако пушачите се надяват опасността от сърдечни смущения ,те ще бъдат разочаровани.И нещо друго-таблетка с "магичното"действие може да се взема не по-често от веднъж на ден,и то по лекарско предписание.

Мазнини

Състав и стоеж. Разглеждане на свойствата. Разпространение, получаване, употреба.

Мазнините са природни органични съединения, които са източници на енергия за

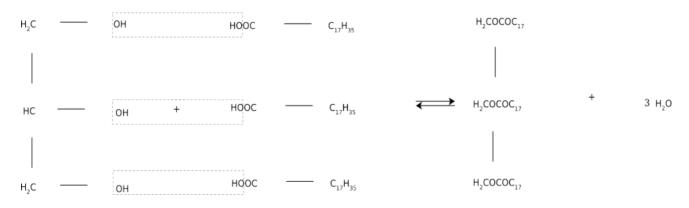
организмите и резервни хранителни вещества.

Съставът и стоежът на мазнините е установен чрез хидролизата им,и чрез техния синтез.

В началото на миналото столетие гренския химик М.Шевръол доказва,че при загряване на мазнините с вода в присъствието на алкална основа те се хидролизират до глицери и смес на висшите карбоксилови киселини:

$$H_2C$$
 — $OCOR_1$ HOH H_2C — OH R_1COOH HC — $OCOR_2$ + HOH \Longrightarrow HC — OH + R_2COOH H2C — $OCOR_3$ HOH H_2C — OH R_3COOH

През 1854 гренския химик М.Бертло осъществява обратната реакция-при нагряването на смес от глицерин и висши карбоксилови киселини той получава за пръв път синтетична мазнина. Например при нагряване на смес от глицерин и стеаринова киселина той получава мазнината тристерн



От хидрозата и синтеза на мазнините може да се напраи извода,че мазнините представляват естери на глицерина с вишите мастни киселини.Вишите мастни киселини които влизат в състава на мазнините са винаги с четен брой въглеродни атоми.Най-честото срещаите киселини в мазнините са палмитиновата(формула),стеариновата(формула),олиновата(формула),лилиновата(формула),линоленовата(формула).Съдържат се и естери на други ненаситени киселини с четен брой въглехидрати атоми които съдържат от четери до двадесет и четери въглеродни атома.

Природните мазнини не са химически съединения а са смес от различни естерипрости и смесени,витамини,багрилни вещества,вещества със специфична миризма и други.Простите естери са естери на глицерина с една карбоксолова киселина.Напромер тристеарина е прост естер.В общ вид формулата на простия естер ше бъде следната:

$$H_2C$$
 — OCOR H_2C — OCOR₁

HC — OCOR HC — OCOR₂

H₂C — OCOR H₂C — OCOR₃

Смесени естери са тези в които трите хидроксилни групи на глицерина са естерифицирани с различни киселини:

Тъй като мазнините са смеси от различни глицеринови естери(глицериди),те имат и различни свойства. Аграгатното им състояние зависи от вида на очастващите в състава им остатъци на вишите карбоксилови киселини. Ако в съставва на преобладават наситените киселини-мазнините мазините естери на твърди(обикновенно животинските мазнини)Ако в състава им преобладават естери киселини-мазнините ненаситените ca течни(предимно растителните). Обикновенно течните мазнини се наричат масла. Техния ненаситен характер се доказва с качествена реакция за сложна връзка обезцветяването на разтвор от бромнна вода се промяна на цвета на разтвор от калиевперманганат. Мазнините са по-леки от водата и практически не са разтворими в нея.Те се разтварят в много органични разтворители-бензин, бензол, естер и др. На това свойство се основава извличането им от природните източници. Мазнините имат лоша топлопроводимист.Това има важно биологично значение за топлинна регулация в животинските организми.

Важно химично свойство на мазнините, както на всички естери е способноста им да се хидролизират. Този процес протича при загряване (220 °C) и повишено налягане в природата на катализатор



Хидролизата на мазнините е обратим процес.В присъствие на алкални основи(още при варенето)тя протича до край, тъй като получените киселини взаимодействат с основата и се превръщат в соли.С това се отстранява възможноста за обратното им въздействие с глицерина. Хидроозационния процес кайто протича при варене

на мазнините с алкална основа, се нарича осапуняване, а получените соли-сапуни.

$$H_2C$$
 — $OCOROCOC_{17}H_{35}$ NaOH H_2C — OH $C_{17}H_{35}COONa$ H_2C — OCOROCOC $_{17}H_{35}$ + NaOH H_2C — OH + $C_{17}H_{35}COONa$ H_3C — OCOROCOC $_{17}H_{35}$ NaOH H_2C — OH $C_{17}H_{35}COONa$

В организма на вишите животни и човека мазнините се хидролизират в тънките черва при катализираното действие на липазата. От получените виши карбоксилови киселини и глицерин се синтезират характерните за животинските организми и за човека мазнини. Излишните мазнини се отлагат на определените места в организма и служат като резервна храна. При нужда на организма от енергията под действие на клетъчната липаза мазнините се разпадат отново в тъкани.

При биологично окисление на мазнините се отделят двойно повече топлина, отколкото м двойната при киселнието на същите количества въглехидрати, или белтъчни вещества. Поради това мазнините се изпозваат като висококалорична храна.

Като глицериди на ненаситените киселини, течните мазнини се хидрират. Процесът се извършва в авноклави, като през нагрята мазнина се пропуска водород пад налягане в присъствие на финно дисперадът се присъединява към двойната връзка във въглеродния остатък:

$$H_2$$
С — OCOROCOC $_{17}$ H_{33} — H_2 С — OCOROCOC $_{17}$ H_{35} — H_2 С — H_2 С — H_3

В резултат на това мазнините се втвърдяват.

На ненаситения характер на маслата се дължи свойството им под деиствие на светлината и на въздуха да се втвърдяват в резултат на окислителни и полимеризационни процеси.В резултат на тези процеси,ако маслото се нанесе върху твърда повърхност като тънък слой се образума тъй наречените филми.В

зависимост от степента на ненаситеност тези процеси протичат в различна степен,и затова маслата се делят на съхливи и полусъхливи, несахливи. Съхливите масла представяват естери на глицерина със силно

наситените киселини (линолова, линоленова). Такива масла са лененото, конопеното и други. На свойството съхливост и способността да образуват филми се основава употребата на тези масла за приготвяне на безири, лакове, блажни бои. Полусъхливите масла (слънчевото, памучното) се полимеризират частично и не образуват филми. Те са естери на глицерина в който на ред със силноненаситените киселини има значителни количества олеинова киселина. Има масла които не се променят на въздуха. Те се наричат несъхливи, и представляват естери на глицерина със слабо ненаситените киселини — например олеиновата киселина. Всички мазнини запалени горят като отделят голямо количество топлина. Крайните продукти на тяхното горене са бъглероден двуокис (CO_2) и вода (H_2O).

Мазнините са голяма група органични съединения, които заедно с въглехидратите и белтъчните вещества участвуват в състава на пастителните и животинските клетки. Течните растителни масла са съставна част на протоплазмата и са резервни хранителни вещества. Мазнините се натрупват в семената, кората и корените на растенията. В животинските организми мазнините се отлагат в подкожната тъкан (83%), около някой органи (сърце, бъбреци и други), в костите (6 – 8%).

Животинските мазнини се получават чрез стапяне (мас, лой) или чрез центрофугиране (краве масло). Растителните мазнини се получават от семената и плодовете чрез пресуване и екстракция ц органични разтвориели (бензин и други), след което се причистват. У нас мазнини се добиват в Костинброд, Русе и други.

Промишления синтез на мазнини е осъществен. Получените синтетични мазнини не са подходящи за храна, тъй като съдържат киселинни остатъци с нечетен брой въглеродни атоми и разклонена въглеродна верига. Доказано е, че природните мазнини имат четен брой въглеродни атоми. Глицеринат, необходим за синтеза на мазнините се получава от пропилена, който се отделя при преработката на нефта. Необходимите висши карбоксилови киселини се синтезират от нефта и въглищата. Това дава възможност природните мазнини да се използват като храна, а и в техниката, да се използват техните заместители – синтетичните мазнини.

Мазнините са необходима съставна част на храната, и имат голямо значение за живота на организмите, 47% от общото количество добивани мазнини се използват за храна. Останалото количество се изразходва за технически цели — производството на сапун, в медицината и козметиката, в лаковата, багрилната и други отрасли на промишлеността. Хидрираните мазнини се използват за получаване на маргарин който представлява смес от мазнини, соли, витамини и други.

Сапуни

1.Състав употреба и получаване.

Сапуните представляват соли на визшите карбоксилови киселини. Обикновенните сапуни са смеси от алкалните соли на визшите карбоксилови киселини (съдържащи до 22 въглеродни атома). Натриевите сапуни са твърди а калиевите – течни.

 $C_{17}H_{25}COONa$ $C_{15}H_{31}COONa$ $C_{17}H_{33}COONa$ НАТРИЕВ СТЕАРАТ НАТРИЕВ ПАЛМИТАТ НАТРИЕВ ОЛЕАТ $C_{17}H_{35}COOK$ $C_{15}H_{31}COOK$ $C_{17}H_{33}COOK$ КАЛИЕВ СТЕАРАТ КАЛИЕВ ПАЛМИТАТ КАЛИЕВ ОЛЕАТ

В широк смисъл на думата под сапуни разбираме изобщо солите на визшите карбоксилови киселини. Има калциеви, магнезиеви, медни, никотинови и т.н. сапуни. Калциевите и магнезиевите сапуни са неразтворими.

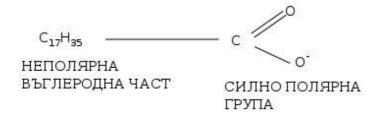
2.Своиства – Защо сапунът мие?

Този въпрос е толкова стар колкото и самият сапун. Миещото действие на сапуна е сложен физикохимичен процес, който се обуславя от строежа на молекулата на сапуна:

Механизмът на измивното действие на сапуна се изразява най-общо в следното:

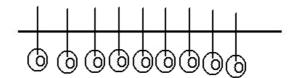
Сапуните се разтварят във вода, при което се дисоцинират електролитно:

Измивното действие на сапуна се дължи главно на получените аниони. Особеност в строежа на аниона е, че той е изграден от електроотрицателна силнополярна карбоксилна група и дълга неполярна въглеродна част (състояща се обикновенно от 15 до 17 въглеродни атома).



Този анион притежава две ярко изразени противоположни свойства: полярната група осигурява разтворимост на сапуна във вода, а неполярната група затруднява разтварянето му и се стреми да измести молекулите на сапуна от вътрешните слоеве на водата, към нейната повърхност. Поради това анионите се натрупват на повърхността на водата, като намаляват много повърхностното й

напрежение.



В резултат на това, при разбъркване на сапунения разтвор, в него навлизат въздух и се образуват въздушни мехурчета, трайни пени. Сапуненият разтвор омокря онечистванията и прониква между тях и повърността на предмета, който се мие. Пяната има голяма повърхност и абсорбира онечистващите бещества. Чрез пяната онечистванията се извличат и задържат в разтвора.

Сапуните са соли на слаби киселини и силни основи. Те ходролизират и разтворите им иматосновен характер.

За това сапуните не са подходящи за пране на тъкани от вълна и естествена коприна.

Алкалния характер на разтворите на сапуните определя допълнителното така наречено "химическо" миещо действие на сапуните. Той променя състава на някой от онечистванията (например чрез хидролизата) и по този начин оляснява миенето.

В кисела среда сапуните изгубват миещото си действие. При взаимодействието им с киселини се получават неразтворими карбоксилови киселини, в резултат на което разтворът се пресича:

$$R \longrightarrow COO^{-} + Na^{+} + H^{+} + CI^{-} \longrightarrow Na^{+} + CI^{-} + RCOOH$$

В твърда вода сапуните също се "пресичат" – образуват неразтворими калциеви и магнезиеви сапуни.

$$2C_{17}H_{35}C_{00}^{-} + Na^{+} + Ca^{2+} + 2Cl^{-} \longrightarrow 2Na^{+} + 2Cl^{-} + (C_{17}H_{35}COO)$$
 Ca

Това води до значителни загуби на сапун и до намаляване на измивното му

действие.

3.Употреба.

В бита и техниката се използват разнообразни твърди, течни и прахообразни сапуни с различно действие. Голямо приложение намират сапуните и в различните клонове на промишлеността: за намокряне на тъканите преди багренето, за предпазване на каучоковите изделия от залепване към пресформите, за проклрйване на хартия при производството на грес, смазочни масла и други. Медните сапуни (смес от медни соли и визшите карбоксилови киселини) намират приложение при лечение на язви, селското стопанство, като съставна част на бои за намазването долната част на плавателните съдове и други. Магнезиевият сапун се използва за сухо почистване на вълнени тъкани. Никотиновият сапун се използва като инсекцид в селското стопанство.
4.Получаване.

Родината на сапуна е Средиземноморието, кадето през средните векове той бил получаван от пепел и маслинено масло. Индустриално производството на сапуна започва през 17 век, когато били изяснени химичния строеж и свойствата на мазнините. Суровините за получаването на сапуна са мазнини (природни или синтетични), вещества с осапуняващо действие и спомагателни материали с различно предназначение. Производството на сапун в големи количества наложи получаването му от синтетични карбоксилови киселини. Необходимите за това производство карбоксилови киселини се получават чрез окисляване на визши алкани — през разтопена смес от въглеводородите се продухва въздух при 120°С в присъствие на катализатор манганови соли. От киселините, които съдържат от 10 до 16 въглеродни атома в молекулата си, се получават тоалетни сапуни, а от киселините които съдържат от 17 до 21 въглеродни атома — сапуни за пране и за технически цели.

Получаването на сапуните се извършва по два метода:

а) Чрез осапуняване на мазнини с алкална основа:

$$H_{2}C \ COCOC_{17}H_{25} \ NaOH \ C_{17}H_{35}COONa \ H_{2}C - OH$$
 $HC \ OCOC_{17}H_{35} \ + \ NaOH \ \longrightarrow \ C_{17}H_{35}COONa \ + \ HC - OH$
 $H_{2}C \ OCOC_{17}H_{35} \ NaOH \ C_{17}H_{35}COONa \ H_{2}O - OH$

б)Чрез хидролиза на мазнините с водна пара и неутрализиране на получената киселина с натриев карбонат.

$$H_{2}C \longrightarrow OCOC_{17}H_{35}$$
 HOH $C_{17}H_{35}COOH$ $H_{2}COH$ $H_{2}COH$ $H_{2}COH$ $H_{2}COH$ $H_{2}COH$ $H_{35}COOH$ $H_{2}COH$ H

Този метод е икономичски по-изгоден, защото натриевия карбонат е по-евтин от нтриевата основа и получения глицерин е по-чист.

При осапуняването се получава сапунен клей, в който се съдържат сапун, глицерин, примеси от изходните материали. При обработването на клея с готварска сол (изсолване) той се пресича — сапунената маса остава на повърхността, а глицеринът и примесите остават в долния слой (в лугата). От сапунената маса, чрез преработка се получават различни сапуни. У нас сапун се получава в Костинброд, Русе и други.

5.Синтетични миещи вещества.

През последните две десетилетия се създаде нов клон на химическата промишленост – производство на синтетични миещи вещества. По обем и темпове на развитие той се равнява на индустриалните заводи за производство на пластмаси и синтетични влакна. Без да изместват напълно сапуна, синтетичните миещи вещества са негови непълноценни заместители.

Тяхното добиване се наложи не само поради неоходимостта от спазване на мазнините като хранителен продукт, но и за да се избегнат някой недостатъци на сапуните.

6.Състав.

Разообразието в състава на синтетичните миещи вещества се дължи на многообразието на веществата, които имат същото или аналогичното действие като обикновенните сапуни.

Миещите свойства на сапуна се определят главно от способността му да

намалява повърхностното напрежения на водата, в резултат на което се получават трайни пени с голяма повърхност. Тези и някой други свойства, които разглеждахме при обикновенните сапуни, притежават и много други вещества.

Най-често използваните синтетични миещи вещества сапроизводни на наситените въглеводороди. Те са от класа на алкилсулфонати и алкилосуфати. Алкилсулфонатите са алкални соли на алкилсулфоновата киселина. Алкилсулфоновата киселина не се получава при взаимодействие на алкани с сярна киселина.

При неутрализация на алкилсуфонова киселина се получават алкилсулфонатите.

$$RCH_2 \longrightarrow S \longrightarrow O^- + H^+ + NaOH \longrightarrow RCH_2S \longrightarrow O + Na^+ + H_2O$$

Алкилсулфатите са естери на алкохолите и сярната киселина.

$$RCH_2OH + HOSO_3H \Longrightarrow RCH_2O \longrightarrow SO_2H + H_2O$$

При взаимодействие на естерите с натриева основа се получават натриевиалкилсулфати.

$$RCH_2SO_3H + NaOH \longrightarrow RCH_2 \longrightarrow S \longrightarrow O + Na^+ + H_2C$$

Получените алкални соли на алкилсулфонатите и на алкилсулфатите са соли на силни киселини и силни основи. Ето защо тяхния воден разтвор има неутрална реакция.

Синтетичните миещи вещества съдържат различни продукти (добавки), с които се цели да се придаде желаната форма на получения продукт (прах или гранули), да се подобрят качествата на миещите вещества и да се отстранят някои

техни недостатъци най-често като добавка се използват соли на неорганичните киселини (придобиват антикорозионни свойства, омекотяват водата, увеличават миещото действие) и соли на органични киселини (придават избелващо действие, ароматизиращо, дезификционно и други действия).

7.Свойства: По строеж синтетичните миещи вешества са аналогични на сапуна – притежават дълга непорядна въглеводородна част и полярна група, която им придава разтворимост.

Това означава, че те, както и спунът, са повърхностно активни вещества. Механизмът наизмивното действие на тези вещества е едини същ, но поради разликата в състава им ефектовността на тяхното измивно действие е различна. Полярната сулфонатна група (-SO₃Na) продава на СМВ (синтетичните миещи вещества) особени предимства, пред сапуна. Те не се хидролизират, защото са соли на силни киселини и силни основи, тоест те имат неутрален характер. Затова те не увреждата тъканите. Имат по-добро измивно действие пи по-ниска температура (25-30°C), отколкото сапуна. Затова при пране с тях не се изменя здравината на влакната и тяхното оцветяване. СМВ не изгубват измивното си действие в твърда и в морска вода, тъй като йоните им взаимодействат с йоните на калция и магнезия, като образуват с тях разтворими соли.

При съвременните миещи вещества са избегнати някой недостатъци на сапуна, но се появяват други. Такива са: силно обезмасляващо действие върху кожата, алергични заболявания и други негативни биологични въздействия върху човешкия организъм.

Тъй като молекулата на СМВ е стабилна, те представляват сериозна опасност за замърсяване на околната среда. Чрез битовите и промищлените води те преминават в естествените водоеми, където се натрупват, и могат да доведат до сериозни неблагоприятни изменения на флората и фауната.

Опазването на околната среда от замърсяване поставя редица проблеми, свързани с производството на СМВ. Тези проблеми налагат изследвания в областта на производството и приложението на СМВ. Сега стремежът е да се произвеждат СМВ, които се разрушават лесно в природни условия.

- 8. Употреба. Много СМВ съчетават цял комплекс от полезни свойства. Освен за пране те се използват в редица отрасли на промишлеността като емулгатори (в производството на шоколад, маргарин, каучук, пластмаси), омокрящи вещесва (в металообразуването и текстилната промишленост, при флотацията, при производството на фотографски материали), стабилизатори (при производството на препарати за борба с вредителите в селското стопанство) и други.
- 9. Получаване. Производството на СМВ се състои в смесване и хомогенизиране на изходните суровини и получаване на стабилни разтвори или смеси. Основна суровина са продукти от преработката на нефта.

У нас СМВ се произвеждат в химичен завод (ХЗ) "Верила" в Равно Поле –

13.Въглехидрати

1.Обща класификация на въглехидратите.

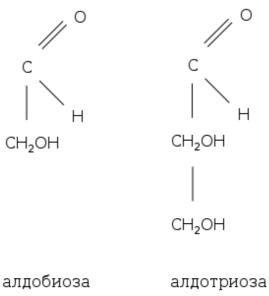
Въглехидратите са изградени от три химични елемента: въглерод, водород и кислород. Ето зашо те се наричат кислород съдържащи производни на въгле-водородите. Наименованието им има историческо значение. Първите представители са имали количествен състав, който може да се изрази по следния начин

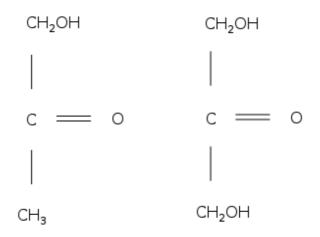
 $C_n(H_2O)_m$ или тук трябва да е формула тоест въглехидратите могат да се разглеждат като съединения на въглерода и водата (като хидрата и въглерода). По-късно са открити съединения които имат същия състав, но по строеж и свойства се отнасят към друг клас съединения. Например оцетната киселина има състав $C_2(H_2O)_2$, но тя не е въглехидрат. Открити са и съединения, които се пречисляват към въглехидратите, макар и да нямат обща формула $C_n(H_2O)_m$. Днес наименованията въглехидрати по системата ЮПАК е заменено с глуциди.

Въглехидратите представляват полихидроксиалдехиди (ПХА) или полихидроксикетони (ПХЕ) или съединения кито се хидролизират до ПХА или ПХК. Следователно те съдържат два вида функционални групи – хидроксилни и алдехидни или кетонни. Затова въглехидратите се означават като двуфункционални кислородосъдържащи производни

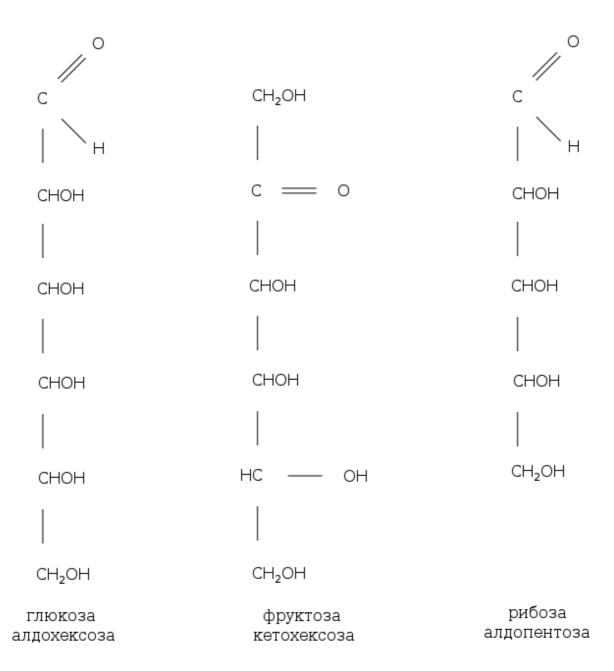
На въглеводородите.

В зависимост от способността да се хидрализират, въглехидратите се делят на моно – и поли-захариди. Монозахаридите не се хидролизират. Те са ПХА или ПХК. В зависимост от вида на карбонилната група те биват алдози и кетози а в зависимост от броя на кислородните + ОН групуте атоми – биози и т.н. При комбиниране на двете наименования се получават андобиози, алдитриози и т.н. кетобиози, кетотриози и т.н.





кетобиоза кетотриоза



Полизахаридите са въглехидрати които се кидролизират до монозахариди. Те могат да се разглеждат като образувани от монозахаридни остатъци свързани с ковалентни връзки. В зависимост от броя на монозахаридите ,които се получават при хидролиза , те биват дизахариди, тризахариди,полизахариди. Захарозата е дизахарид. Нишестето и целулозата са полизахариди.

Полизахаридите, които се хидролизират до два ,три или четири монозахарида се наричат захароподобни (захароза) ,а които се хидролизират до голям брой монозахариди незахароподобни (нишесте,целулоза)

Таблично класификацията на въглехидратите може да се изрази по следния начин

въглехидрати

монозахариди

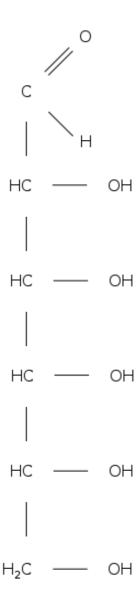
полизахариди

алдози	кетози	захароподобни	незахароподобни
алдобиози	кетобиоза	ди захариди	полизахариди
алдотриози	кетотриоза	три захариди	
		тетразахариди	
алдохектоза	кетохектоза	захариди	

2. Състав, молекулен строеж и сравнително разглеждане на свойствата на глюкоза и фруктозата.

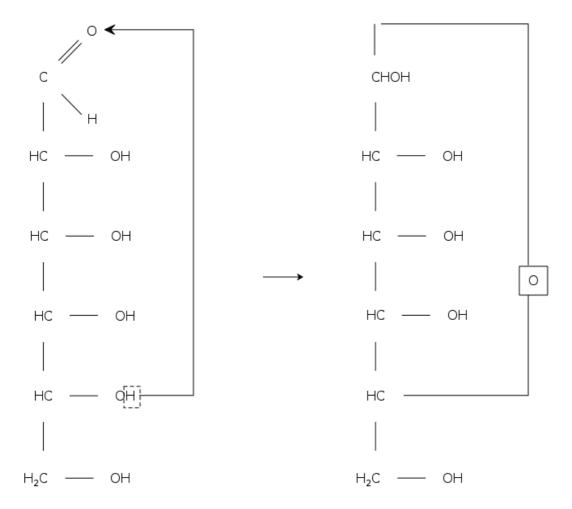
Както всички въглехидрати глюкозата и фруктозата са изградени от въглеродни, водородни, атоми; кислородни атоми. Количествения анализ показва, че молекулата на глюкозата и фруктозата имат състав С2Н1206. Тъй като глюкозата и фруктозата са различни съединения, имат различни свойства, но еднакъв качествен и количествен състав, следва че, те ще имат различен строеж т.е. те са изомери. С химични взаимодействия е установено, че веригите на глюкозата и фруктозата са прави. Например – глюкозата се окислява до глюконова киселина, след което при взаимодействие с водород, хидроксилните групи се заменят с водород и се получава и-хексанова киселина.

Това показва , че веригата е права. Наличието на кислородни атоми предполага съществуването на хидроксилна , карбонилна, (кетонна, алдехидна), карбоксилна група. Водния разтвор на глюкоза не променя синия лакмус в червен следователно не съдържа карбоксилна група. При взаимодействие със сребърен окис се отделя сребро (протича реакцията сребърно огледало.) Тя показва и доказва наличието на алдехидна група. Алдехидната група е винаги в началото на веригата. Сладкия вкус на глюкозата подсказва за наличието на голям брой хидроксилни групи. Точният им брой се установява при естеритификация —> 1 mol глюкоза взаимодействува с пет мола оцетна киселина следователно глюкозата съдържа пет хидроксилни групи. Тъй като съединения , които съдържат две хидроксилни групи при един и същ въглероден атом са нетрайни, то петте хидроксилни групи са разположени по една при пет въглеродни атома. Строежът на глюкозата може да се изрази със следната формула:



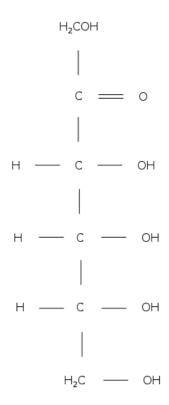
Т.е. глюкозата представлява полихидроксилдехид. В разтвор тази форма е в равновесие с пръстената форма, която се образува по следния начин:

Водородния атом от хидроксилната група на петия Въглероден атом прескача при кислородния атом от алдехидната група, при което се образува нова хидроксилна група наречена глюкозидна:

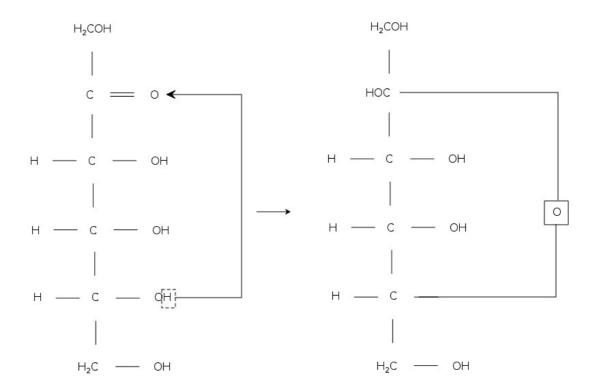


Освободените валентни връзки при кислородния атом от хидроксилната група при петия въглероден атом и при въглеродния атом от алдехидната група взаимно се насищат. Образува се пръстен. Пръстената формула на глюкозата съкратено се изразява по следния начин:

Двата изомера са оптични изомери. Оптичната изомерия се появява защото въглеродните атоми от алдехидната група става асиметричен при образуване на пръстена. По аналогичен начин се установява, че фруктозата е полихидрокси кетон – тя съдържа пет хидроксилни групи и една кетонна група разпределени по следния начин:

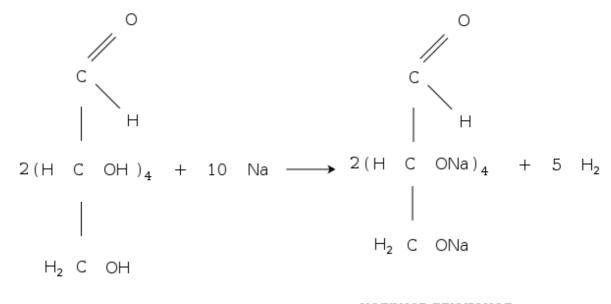


При нея също съществува пръстена форма:



Съкратено пръстената формула може да се изрази по следния начин

Еднаквия качествен и количествен състав на глюкозата и фруктозата , наличието на еднакви функционални групи , (хидроксилни групи) определят много общи свойства на глюкозата и фруктозата. Например те имат еднакви физични свойства. Те са кристални вещества. Глюкозата често се среща в течно състояние във вид на сироп. Причината е че тя съдържа примеси , които пречат на нейното кристализиране. Наличието на голям брой хидроксилни групи определя сладкият им (на глюкозата и фруктозата) вкус и голямата им разтворимост във вода. При загряване те се стапят, карамелизират , и овъгляват с отделяне на водни пари. Разликата във физичните свойства на глюкозата и фруктозата са , че фруктозата е по-сладка от глюкозата и може да се разтваря в спирт. Следователно смес от глюкоза и фруктоза можем да разделим като използваме спирт – фруктозата се разтваря а глюкозата не се разтваря. Общите химични свойства на глюкозата и фруктозата се дължат на наличието на хидроксилните групи. Те проявяват свойства на многовалентните алкохоли – Взаимодейства с натриеви катиони и се получава натриев глюкозат



натриев глюконат

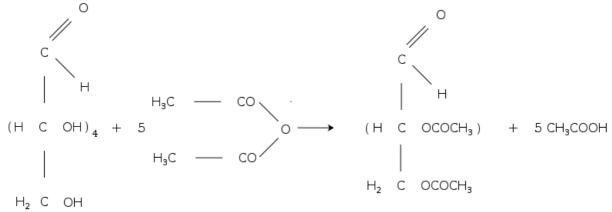
Подобно на многовалентните алкохоли те взаимодействат и меден хидроокис. Появява се мастилено синьо оцветяване от меден глюкозат

$$C_6H_{10}O_4$$
 + C_4 $C_6H_{10}O_4$ C_4 + 2 H_2O

Глюкозата и фруктозата се естерифицират. При естерификация с оцетна киселина глюкозата дава пентаацетилглюкоза , а фруктозата пентаацетил фруктоза :

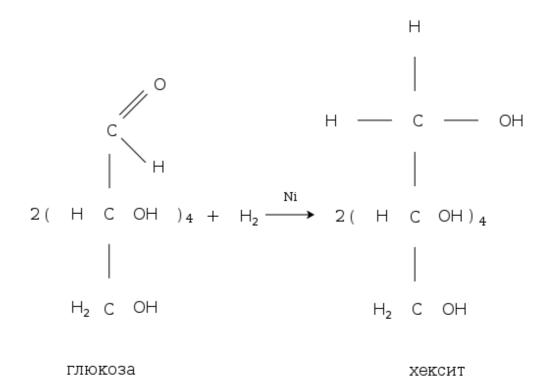
По-лесно протича реакцията с оцетен анхидрид.

Глюкозата и фруктозата съдържат карбонилна група. Ето защо те могат да се хидрират, при което се получават шествалентни алкохоли (хексан,хексил,хексан,хексол)

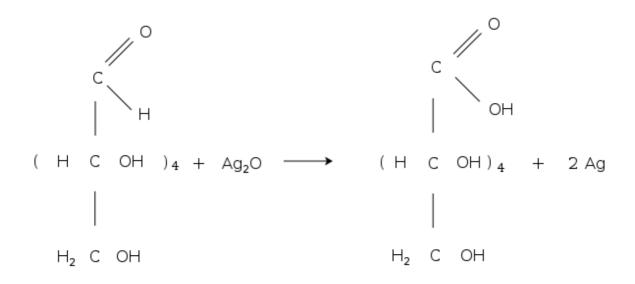


оцетен анхидрид

пентаацетил глюкоза



Наличието на алдехида група в глюкозата определя силните й редукционни свойства. При окислението й със сребърен окис глюкозата се окислява до глюконова киселина.



глюконова киселина

Тази реакция се нарича сребърно огледало. При взаимодействие с фелингов разтвор глюкозата също се окислява до глюконова киселина.

От нашите познания за алдехиди и кетони би трябвало, да предложим, че качествена реакция с която можем да отличим глюкоза от фруктоза това е реакцията сребърно огледало и взаимодействието с фелингов разтвор.

За разлика от кетоните обаче фруктозата е силен редуктор. За нея са характерни реакциите с фелингов разтвор и сребърен окис. Причината за това е , че в алкалната среда фруктозата се изомеризира в глюкоза.

Глюкозата и фруктозата под действие на ензими ферментират в резултат на което под действие на ензими, глюкозата и фруктозата се превръщат в етилов алкохол и отделят въглероден двуокис.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{цимаза}} 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$$
 глюкоза $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ензим}} 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$ фруктоза

Известни са и други видове ферментации в резултат на тях глюкозата се превръща в млечна киселина, оцетна киселина, пропанон, изопропилов алкохол и т.н.

3. Биологично значение и употреба

Монозахаридите имат важно биологично значение. Те са основна съставка част от храната , участват при изграждането на нуклеиновите киселини, както и на някои витамини. При окисляване на глюкоза в тъканите се освобождава енергия , необходима за нормалната жизнена дейност при организмите.

В черния дроб глюкозата се превръща в гликоген . При нарушаване на обмена на глюкозата в организма съдържанието й в кръвта нараства и в урината се появява гликоген.

Поради лесното усвояване на глюкозата от организма, тя се използва като лечебно средство б медицината — за приготвяне на лечебни препарати, консервиране на кръв, венозно приливане и др. В хранително-вкусовата промишленост се използва като подслаждащо средство, и като сгъстител при приготвяне на бонбони, конфитюр, ликьор. Продуктите приготвени от глюкоза трудно кристализират (трудно се захаросват) Редукционните й свойства се използват при направа на огледала, дъбене и кожи и др.

4. Образуване и разпространение

Глюкозата е продукт на основния процес в растителния свят – фотосинтезата:

6
$$CO_2$$
 + 6 $H_2O \xrightarrow{\text{клорофил}} C_6H_{12}O_6$ + 6 O_2

При него в резултат на редица последователни процеси енергията на слънчевото излъчване не се натрупва в продуктите на реакцията под формата на химична енергия. Включената енергия се отделя отново при окисляване, горене, гниене и др. В растенията се натрупват въглехидрати , а в атмосферата се отделя кислород ,необходим за дишането. Глюкозата може да бъде получена при хидролиза на някои природни вещества. Глюкозата се съдържа в растителните и в животинските организми, в узрелите плодове , меда , лимфата , кръвта и др.

Дизахариди . Полизахариди , Сравнително разглеждане на свойствата на захарозата , целулозата , нишестето

1.Обща класификация.

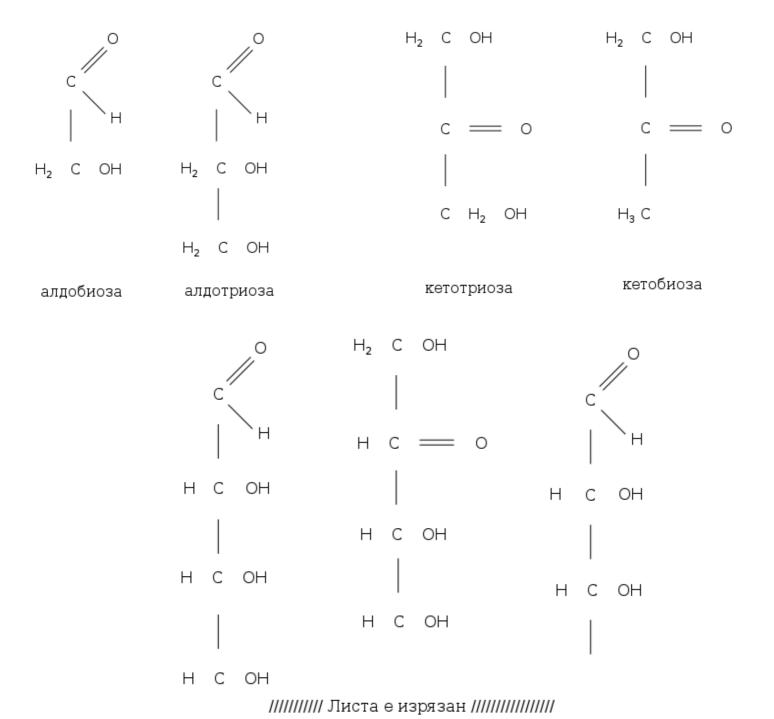
Въглехидратите са изградени от три химични елемента: въглерод, водород и кислород. Ето защо те се наричат кислородсъдържащи производни на въглеводородите. Наименованието им има историческо значение. Първите представители са имали количествен състав, който може да се изрази по следния начин:

$C_n(H_2O)_m$

Т.е. выглехидратите могат да се разглеждат като съединения на выглерода и водата (като хидрати на выглерода) По-късно са отрити съединения , които имат същия състав , но различни свойства и по строеж и се отнасят към друг клас съединения. Например оцетната киселина има състав C2(H2O)2 , но тя не е выглехидрат. Открити са и съединения , които се причисляват към выглехидратите , макар и да нямат обща формула — . Днес наименованието Выглехидрати по система ЮПАК е заместено с ГЛУЦИДИ. Выглехидратите представляват полихидрокси алдехиди (ПХА) или полихидрокси кетони (ПХК) или съединения , които се хидролизират до (ПХА) или (ПХК) . Следователно се съдържат два вида функционални групи:

Хидроксилна и алдехидна или кетонна. Затова въглехидратите се означават като двуфункционални кислород съдържащи производни на въглеводородите.

В зависимост от способността да се хидролизират те са ПХА или ПХК. В зависимост от вида на карбонилната група те биват алдози и кетози , а в зависимост на кислородните атоми –биози, триози, траози, пентози , хексози, хептози и т.н. При комбиниране на двете наименования се получават алдобиози, алдотриози, и т.н., кетобиози, кетотриози и т.н.



Полизахаридите са въглехидрати , които се хидролизират до монозахариди. Те могат да се разглеждат като образувани от монозахаридините остатъци свързани с ковалнетни връзки. В зависимост от броя на монозахаридите ,които се получават при хидролиза те биват дизахариди , тризахариди , полизахариди. Захарозата е дизахарид . Нишестето и целулозата са полизахариди . Полизахаридите , които се хидролизират до два , три или четири монозахарида се наричат захароподобни,

(захароза), а които се хидролизират до голям брой монозахариди – незахароподобни (нишесте, целулоза).

Таблично класификацията на въглехидратите може да се изрази по следния начин:

въглехидрати

монозахариди

полизахариди

<u>алдози</u>	<u>кетози</u>	<u>захароподобни</u>	<u>незахароподобни</u>
алдобиози	кетобиоза	дизахариди	полизахариди
алдотриози	кетотриоза	тризахариди	
		тетразахариди	
алдохектоза	кетохектоза		

2. Както всички въглехидрати качествения състав

Захарозата е безцветно , кристално вещество със сладък вкус , добре разтворимо във вода , и практически неразтворимо в алкохол. При загряване , в зависимост от чистотата и захарозата се стапя при 160-185 градуса , като образува амфорна , прозрачна маса , наречена бонбонена захар . При по- висока температура тя се карамелизира и овъглява.

Доказано е, че молекулната й формула ------

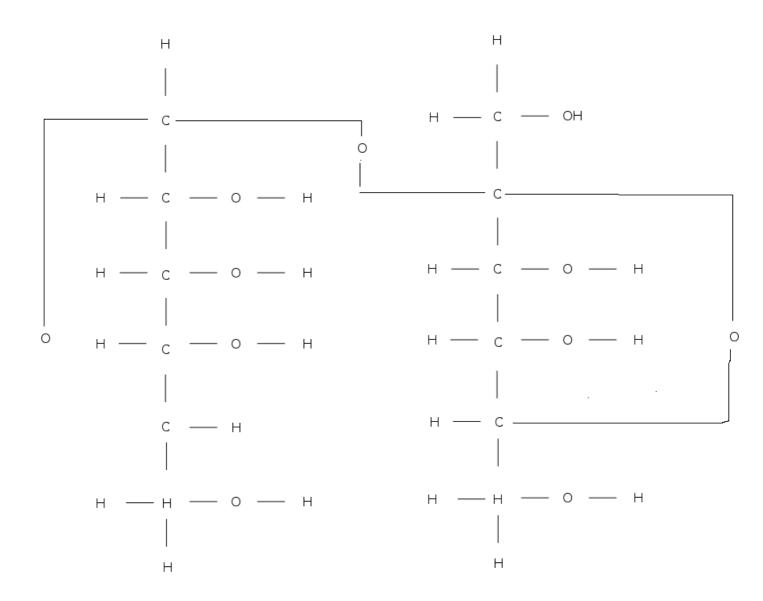
От сходството във физичните свойства на захарозата и глюкозата може да се предположи , че съществува сходство и в химичните свойства. Това може да се провери , като се докаже дали захарозата съдържа характерните за глюкозата функционални групи:

Захарозата не взаимодейства с фелинров разтвор и със сребърен окис. Следователно, тя не съдържа алдехидна група.

При взаимодействие с меден хидроокис се получава мастилено синьо оцветяване от меден захарид. Захарозата взаимодейства и с калциев хидроокис. Мътния разтвор от калциев хидроокис се избистря, когато се смеси с захароза, защото се получава разтворимия калциевия захарат. От сладкия вкус, от взаимодействието с меден хидроокис, може да се направи извода, че захарозата съдържа голям брой хидроксилни групи. При хидролиза на захароза в присъствие на сярна или солна киселина (като катализатори) се получава смес от равни количества глюкоза и фруктоза.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
 захароза фруктоза

От тук се прави повод , че молекулата на обикновената захар може да се разглежда като получена от една молекула глюкоза и една молекула фруктоза , свързани през отделяне на една молекула вода. Доказано е , че тя се откъсва от глюкозидните групи (глюкозата и фруктозата участват с пръстените си форми). Структурата на захарозата се изразява с формулата:



Нишестето не редуцира фелингов разтвор и амонячен разтвор на сребърен окис. Следователно то не съдържа свободни алдехидни или кетонни групи. По това то се различава от монозахаридите. Ако нишестето се вари в присъствие на киселина,то проявява редукционни своиства,поради това,че се хибролизира. Доказано е,че крайния продукт на тая хибролиза е глюкозата.

От това следва ,че молекулите на нисшестето са изградени от глукозни остатъци(ФОРМУЛА).Съставът на молекулите на нишестето се изразяват с формулата (ФОРМУЛА) п,в която п означава броя на глюкозните остатъци.Той е различен в отдините молекули нишесте — от 200 до 6000.Поради големите размери на нишестените молекули те се наричат макромолекули.Нишестето може да се разглежда като смес от макромолкули с различна молекулна маса.За това то няма точно опреденна, а средна молекулна маса, тя варира от 30 000 до 1 000 000.Такива съединения, чиято молекулна маса е над 5000 се нарича високомолекулни.Нишестето е природно високо молекулно съединение.Формата на нишестените макромолекули също е различна.Едни от тях имат линейна форма (глюкозните остатъци са свързани в права верига) а други-разклонена форма (глюкозидните остатъци са свързани в разклонена верига



Хибролизата на нишестето е степенен процес, които преминава през различни междинни продукти. Сумарно той се изразява по следния начин:

$$(C_6H_{10}O_5)_n +_nH_2O \longrightarrow n^{C_6H_{12}O_6}$$

НИШЕСТЕ

Хибролизата на

нишестето може да се осъществи и при обикновенна температура под действие на ензима амилаза,който се съдържа в растителните и животински организми-в слюнката и в панкреатичната жлеза ,в покълналия ечемик и др.

Чрез изучаване на междинните продукти,получени чрез хибролизата на нишестето,е установено .че в състава на неговата макромолекула глюкозните остатъци участвуват с пръстенните си форми

Опитно е доказано,че нишестето е химически не едно родно.То се състои от две вещества- АМИЛОЗА и АМИЛОПЕКТИН,които се различават по строеж и своиства .Количеството им зависи от произхода на нишестето.Средно в него се съдържат 25% амилоза и 75% амилопектин.В по-долната таблица са посочени наи-характерните особености на амилозата и амил. пектина:

	амилоза	амилопектин
Брои на	200-1000	600-6000
глюкозните		
остатъци		
Молекулна маса	32000-160000	100000-1000000
Форма на	линеина	разклонена
макромолекулата		
Разтворимост във	разтворима	неразтворим

вода		
Оцветяване на йод	СИНРО	виолетово

Подобно на нишестето и целуозата е изградена от макромолекули,в които влизат (високо молекулни съединения) глюкозни остатъци. Поради това формулата на целуозата също е (ФОРМУЛА) п Целуозата обаче се различава от нишестето по броя, вида и пространственото разположение на глюкозните остатъци. Според вида на растението броя на глюкозните остатъци (п), от които е изградена целуозната макромолекула, е различен (до 10 000). В съответствие с това молекулната маса на целуозата варира от 500 000 до 20 000 000. Чрез рентгенографски иследвания е установено, че аморфната на вид целуоза има влакнеста структура. Целуозните макромолекули са дълги, лишковидни, подредени по дължина на влакната. Между тях съществуват значителни сили на молекулно привличане. Тази структура на целуозата позволява да се изтеглят здрави нишки, от памук, лен, коноп и др.

Захарозата е нискомолекулно съединение ето защо то притежава точно определени физични константи. Захарозата е кристално вещество със сладък вкус, който се дължи на големия брой хидроксилни групи. При загряване ,тя се стапя като образува т.н. бонбонена захар. При по-високи теператури тя се овъглява и карамелизира. За разлика от глюкозата тя не се разтваря в спирт.

Нишестето е бяло,аморно на вид вещество,но ренгетографски,иследвания показват,че то има микро кристален строеж. То е без вкус,малко разтворимо във вода (студена). В гореща вода набъбва и се образува колоиден разтвор. При нагряване за разлика от захарозата нишестето се овъглява без да се стапя . Вижда се,че свойствата на нишестето са различни от своиствата на захарозата. Причната за това е,че нишестето е високомолекулно съединение. Тук се проявява основния диаликтически закон,че количествените натрупвания водят до качествени изменения. Както всички високомолекулни съединения нишестето няма точно определена молекулна маса и затова не притежава определени физични константи.

Целуозата е също високо молекулно съединение, затова то притежава много от своиствата на нишестето. Тя е бяло вещество без вкус, при загряване също се овъглява без да се карамелизира и стапя, не притежава определени физични константи. Строежа на целуозата обаче е разичен от този на нишестето. Това определя и различие в свойствата. Нишестето има микрокристален строеж а целуозата влакнест. Влакната се разполагат успоредно, между хидроксилните групи от едната молекула, и хидроксилните групи от другата молекула. Могат да се образуват водородни връзки. На тези водородни връзки и на по-високата молекулна маса се дължи голямата механична здравина на целуозните влакна, и малката й разтворимост, във вода както и в почти всички други ратворители. Но тя се разтваря добре в Швайцеров реактив (амонячен разтвор на меден хидроокис). Тя се разтваря и в 40% солна киселина или в солнокислени разтвори на цинковхлорид или калаен хлорид.

Общо свойство на полизахаридите е свойството им да се хидролизират.В зависимост от вида на молекулата хидролизата се извършва с различна скорост. Наи-лесно се хидролизира захарозата в присъствие на катализатор солна

или сярна киселина.

$$C_R H_{22 \text{ OII}} + H_2 O \xrightarrow{H^+} C_6 H_{12} O_6 + C_6 H_{12} O_6$$

ГЛЮКОЗА ФРУКТОЗА

Сместа от равни количества глюкоза и фруктоза, които се получават при хидролиза на захарозата се нарича инвертна захар, а процеса инверсия. На този процес се дължи факта, че сладка, варени в присъствие на киселини (лимонтузу) не се озахаряват-захарта се хидролизира до глюкоза и фруктоза.

Хидролизата на нишестето протича при висока температура,също в присъствие на водородни катиони. Хидролизата е степенен процес. Получава се междинно **д**екстрин, малтоза, и на края глюкозата

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{H_2O} (C_6H_{10}O_5)_m \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6$$
 декстрин малтоза H^+ глюкоза H^+

Хидролизата на нишестето може да се извърши и при определена температура,под действие на ензима амилаза.

Целуозата също се хидролизира,но това става много трудно,при продължително варене и под действие на ензима целуоза.Процеса също протича степенно като накрая се получава глюкоза.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Наличието на голям брои групи също определя и общото им свойство да се естерифицират. Голямо практическо значение имат естерите на целуозата с азотната киселина-целуозните нитрати. Те се получават при действие на нитратна смес (състояща се от концентрирана сярна и концентрирана азотна кислеина) върху целуозата. В зависимост от условията се получава различни продукти:



Например пироксилинът се получава от следното уравнение.

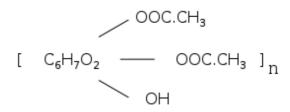
$$\begin{bmatrix} C_6H_7O_2 & OH \end{bmatrix}_n + 3_n HONO_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} C_6H_7O_2 & ONO_2 \end{bmatrix}_n + 3_n H_2O$$

По външен вид нитратите приличат на памука, но за разлика от него са много лесно запалими. При разтваряне на целуозен динитрат в смес от алкохол и етер се получава колодий. Той се използва в медицината за покриване на рани. При

обработване на колкоксилин с камфор се получава пластмасата целуид.Въпреки лесната му запалимост, той все още се използва за израбнотване на филми и други предмети.

Пироксилинът е силно избухливо вещество. При обработването му с оцетон и други органични разтворители от него се получава бездимен барут.

Голямо пракрическо значение имат естерите на целуозата,с оцетната киселина-целуозните ацетати:



целулозен диацетат

По външен вид целуозните оцетати приличат на целуозата. Те имат предимство пред целуозните нитрати, защото са незапалими. От техните разтвори, в органични разтворители се получават лакове. При обработка на целуозен ацетат с камфор се получава пластмасата целит, от която се получават незапалимикиноленти. При обработването на целу

лозен диацетат се получава пластмасата целон. Тя се използва, като нечупливо стъкло и изолатор (електроизолатор).От разтвори на целулозни оцетати в органични разтворители се получава ацетатна коприна - най-добрата по света изкуствена коприна. Тя има голяма здравина и трайност и не набъбва във вода.

Качествена реакция за нишесте е взаимодействието на нишестето с йод. При взаимодействието на нишесте с йодна тинктура (алкохолен разтвор на йод) се образува съединение с характерно синьо оцветяване, което при загряване се разрушава, а при охлаждане, отново се появява.

Разпространение ,употреба на захарозата нишестето целулозата.

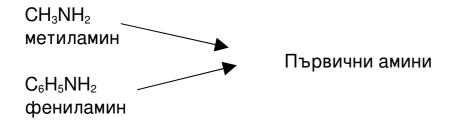
	Захароза	Нишесте	Целулоза
Физични константи	Има точно определени стойности на физичните константи	Стойностите на физични константи се движат в определени граници	
Разтворимост във вода	Разтваря се	Малко разтворимо	Не се разтваря

Якост и	Не притежава	Много голяма			
здравина	TIO TIPITI O MAZA	Million o 1 oyiyimla			
Хидролиза	Хидролизира се				
Редукционни	Но о родуктор				
свойства	Не е редуктор				
Естерификац	Fotopiachia unpat co				
ия	Естерифицират се				

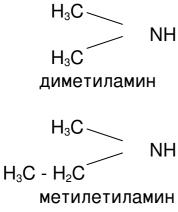
<u>Азотсъдържащи органични съединения</u> <u>Амини</u>

1. Класификация ,разпространение и получаване

Амините могат да се разглеждат, като производни на амоняк в молекулата на които един, два или три водородни атома са заместени с радикали. Според броя на радикалите амините биват първични, вторични и третични. Първичните са производни на въглеводородите, в които един водороден атом е заместен с един радикал.



В зависимост от вида на радикала, първичните амини биват мастни (RNH $_2$) и ароматни (ArNH $_2$). Метиламина е мастен първичен амин а финиланинът - ароматен първичен амин. Вторичните амини се разглеждат като производни на амоняка в който два водородни атома са заместени с радикали. Те биват мастни, ароматни и смесени.



Първични	Вторични		Трет	инии]	
		H	H	O	H	H	O
		N _	- _C -	- c -	- _N -	- c -	_ c _

Мастни амини	R —— NH ₂	R ₁ NH	R_1 R_2 R_3 NH
Ароматни амини	Ar —— NH ₂	Ar NH	Ar Ar N
Смесени амини	_	R ₁ NH	R_1 R_2 Ar

Наименованията на амините се образуват, като пред думата "амин" се постави наименованието и броя на съответните радикали. В зависимост от броя на аминогрупите амините биват монолмини, диамини, полиамини. Хексаметилендиамина (H₂N (CH₂)₆NH₂) е диамин.

Мастните се срещат в природата. Някой от тях са продукти на жизнената дейност на растенията. Други се образуват при разпадане на белтъчни вещества. Поради своята неприятна миризма и отровното си действие те правят опасни за употреба престояли храни — месо, риба и др.

Анилинът се съдържа в малки количества в каменовъгленият катран.

Лабораторно амините се получават при взаимодействието на халогенопроизводното на съответния въглеводород и амоняк. Например метиламинът може да се получи чрез следната реакция:

Получения хлороводород взаимодейства с метиламина и се получава метиламониев хлорид. За да протече тази реакция т.е. за да получим метиламини прибавяме (NaOH) натриева основа, която свързва хлороводорода.

Съвременен промишлен метод за получаване на мастни амини е чрез вазаимодействието на алкохоли с амоняк при висока температура (300°C) в присъствието на катализатор алуминиев окис (Al₂O₃).

$$R - \boxed{OH + H} - NH_2 \xrightarrow{(Al_2O_3)} R - NH_2 + H_2O$$

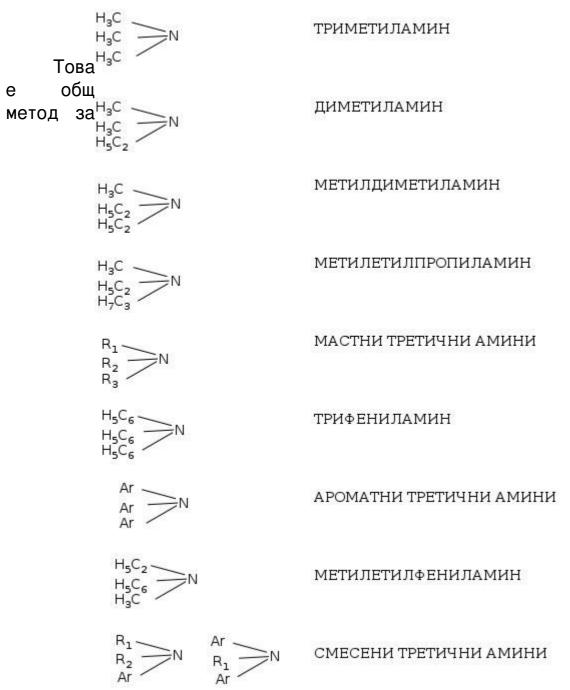
Един от най-важните ароматни амини – анилпинът, се получава технически чрез реакцията, открита през 1842г. от знаменития руски

химик Н.Зинин. Същноста на предложения от него метод се състои в редукцията на нитробензол.

Сега са разработени промишлени варианти на тази реакция, при които се прилагат различни редуктори. Най-перспективен е методът, при който парите на нитробензол и водород се пропускат над катализатор при 300°C.

$$O \longrightarrow NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{300\,C}$$
 $O \longrightarrow NH_2 + 2H_2O$ O

Причините амини се разглеждат ,като производни на амоняка в молекулата на който три водородни атома са заместени с радикали.В зависимост от вида на радикала те биват мастни ,ароматни и смесени.



получаване на ароматни амини.

2.Строеж и свойства.Основен характер на мастните и ароматните амини.

Всеки вид амини образува хомоложен ред.Например хомоложния ред на първичните мастни амини има общ член - "първичните ароматни амини и т.н. Във всеки хомоложен ред свойствата се изменят правилно.Например низшите първични мастни амини са газове с миризма на развалена риба а висшите са твърди вещества "без миризма.

Низшите са лесно разтворими във вода. С увеличаване на молекулната им маса ,разтворимостта във вода намалява ,защото се увеличава относителния дял на радикала. Първичните ароматни амини

са безцветни течности. Във вода се разтварят по-слабо от съответните мастни амини. Добре се разтварят в органични разтворители. Функционалната група на амините е аминогрупата ().

Подобно на амоняка (), азотния атом в аминогрупата съдържа неподелена азотна двойка. Азотния атом има пореден номер 7. Електронната му конфигурация е следната.

В последния си електронен слой азота има три единични електрона с които участва в образуването на три ковалентни връзки.В първичните амини двете връзки са азот-въглерод (N-A) а едната въглерод-азот (C-N).При азотния атом остава една неподелена електронна двойка.Тя определя основния характер на атомите.Амините подобно на амоняка могат да присъединяват вода и да образуват основи.

$$\begin{cases}
H \\
R: N: + H + OH \\
H
\end{cases}$$

$$H \\
H$$

$$H$$

метиламина образува метиламинев хидрокиси.

От механизъм на присъединяване на водородни катиони към амина се вижда ,че необразуваната връзка азот-водород (N-H) е донорно акцепторна. Азотния атом отдава готова електронна двойка — той е донор а водородния катион приема готова електронна двойка — той е рецептор.

Присъединяването на вода към амини е равновесен процес. При ароматните амини равновесието е силно изместено по посока на цели молекули. Това означава ,че те са по-слаби хидрокиси (основи) от мастните амини. Водните разтвори променят червения лакмус в син. Водните разтвори на ароматните амини не го променят т.е. те са много слаби основи. Коя е причината за това?

В молекулата на амина свободната електронна двойка при

азотния атом се делокализира заедно с електроните на бензолното ядро.В резултат на това електронната плътност на азотния атом намалява. Тази е причината ,поради която основния характер на амина е по-слабо изразен от този на амоняка.

WH2

Мастните амини имат по-силно изразен основен характер. Причината за това е ,че алкиловите радикали имат положителен индуктивен ефект т.е. имат способност да отдават електрони в следствие на което ,електронната плътност при азотния атом

се повишава т.е. хироксилният* характер се засилва.

От електронните ефекти следва ,че основния характер намялава по следния начин:

Би трябвало третичните мастни амини да бъдат най-силни основи. Но поради стеричните ефекти и те са по-слаби от вторичните амини. От този ред следва ,че от съединенията амониев хидрокис ,метиламониев хидрокис ,фениламониев хидркис, най-силна основа ще бъде метиламониевия хидрокис ,т.е. равновесието на хидролизата на метиламина ще бъде изтеглено най-силно вдясно. А най-слаба основа ще бъде фениламониевия хидрокис т.е. равновесието ще бъде изтеглено в ляво.

$$H_3$$
 $C: N: + H^{\dagger} + CH;$ \longrightarrow $METUЛАМОНИЕВ КАТИОН

 $H: N: + H^{\dagger}, CH;$ \longrightarrow $METUЛАМОНИЕВ КАТИОН

 $M: N: + H^{\dagger}, CH;$ \longrightarrow $METUЛАМОНИЕВ КАТИОН

 $M: N: + H^{\dagger}, CH;$ \longrightarrow $METUЛАМОНИЕВ КАТИОН$$$$$$$$

Основния характер на амините се проявява и при взаимодействието с киселини при което се получават соли.

Взаимодействието протича лесно с разредна солна киселина. Ароматните амини също взаимодействат със солна киселина, то тъй като те са по-слаби основи взаимодействието протича по-трудно. Необходима е концентрирана солна киселина

фениламониев хлорид

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\$$

Амините проявяват свойства дължащи се на радикала. Например

ароматните амини могат да се халогинират, нитрират и сулфунират. Тези реакции протичат по-лесно отколкото в бензола. Това се дължи на влиянието на NH_2 (амино) групата върху бензолното ядро. В следствие делокализиционните ефекти електронната плътност на О и Рмясто се повишава, (Такова действие се нарича ориентиращо действие) и атака на електрофилните реагенти се улеснява т.е. аминогрупата ориентира електрофилните заместители на О и Р място. Такова действие се нарича ориентиращо действие. Бромирането на бензола става в присъствие на карализатор /Fe CL₃/. Бромирането на анилина става без катализатор. При смесване на анилин с бромна вода се получава бяла утайка от 9-триброманилин

Сулфон

ирането и нитрирането става по следния начин:

Качествена реакция за амини е взаимодействието с хлорна вар. Получава се виолетово оцветяване. Друга качествена реакция е взаимодействието с хромова смес. Получава се анилиново черно.

III|. Приложение и употреба

Амините са много реактивоспособни съединени, затова са важна суровина за химическата промишленост. Използват се за получаване на багрила, лекарства, пластмаси и т.н.

Двуфункционални азот и кислород съдържащи производни на въглеводородите. Аминокиселини и полипептиди.

Аминокиселините могат да се разглеждат като производни на карбоксиловите киселини, в молекулите на който един или повече вододни атоми от въглеродния остатък са заместени с амино групи.

В зависимост от вида на радикала аминокиселините биват мастни и ароматни. Например аминооцетната киселина е мастна, а аминообензоената киселина ($\frac{\text{COOH}_2}{1}$ NH,

) е ароматна к-на. При аминокиселините е възможна позиционна изомерия. Тя се определя от мястото на амино групата. При аминопропионовата (пропионовата) киселина са възможни следните изомери:

Вижда се, че наименованието на аминокиселините се образува от наименованието на съответните карбоксилови киселини, както в мастните аминокиселини мястото на аминогрупата се означава с гръцките букви α, β и т.н. като α въглероден атом се означава въглеродният атом, който е съседен на карбоксилната група. Мястото на аминогрупата по система ЮПАК се означава с цифрите 2, 3, 4,и т.н. като заномерирането на въглеродните атоми започва от карбоксилната група.

При ароматните аминокиселини също е възможна позиционна изомерия, която се дължи на различното разположение на карбоксилната и амино- групата. В заеисимост от взаимното им разположение различаваме о, m и р изомери.

о-аминобензоена к-на р-аминобензоена к-на

При аминокиселините с дълги радикали е възможна и верижна изомерия, която се определя от способностите на въглеродните атоми да образуват както

прави така и разклонени вериги.

2амино 3 метилбутанова киселина

Почти всички аминокиселини съдържат асиметричен въглероден атом(изключение прави аминооцетната к-на). Ето защо при тях е възможна и оптична изомерия

$$_{\rm HOOC}$$
 $_{\rm NH_2}^{\rm H}$ $_{\rm I}$ $_{\rm I}$ $_{\rm COOH}$ $_{\rm NH_2}$ $_{\rm OIII e gano}$ $_{\rm III}$ $_{\rm COOH}$ $_{\rm III}$ $_{\rm COOH}$

Най-голямо значение имат α-аминокиселините. Те са едни от най-важните за живота в прородата органични съединения, и основни структурни еденици на белтъчните вещества. В растенията и в мускулите на животните се съдържат някой свободни аминокиселини.

Биологично важните α-аминокиселини се получават от белтъчните вещества, при загряване в присъствие на разредени киселини или при обикновени условия под действие на ензими. От белтъците са изолирани около 20 вида различни α-аминокиселини. Ивестни са и синтетични методи за получаване на аминокиселините. Общ метод за получаване на халогенирани карбоксиловикиселини с амоняк:

$$H_2N-H+Cl-CH_2COOH \rightarrow H_2N-CH_2-COOH+HCl$$

α -хлороцетна к-на α-аминооцетна к-на

Аминокиселините са двуфункционални проиводни. Те съдържат две противоположни по характер групи – карбоксилната, която определя киселинен характер и аминогрупата, която определя основен характер. Ето защо аминокиселините проявяват свойствата както на киселини, така и на основи. Например карбоксилната група определя естерификацията на аминокиселините, взаимодействието им с алкални основи и т.н.

Аминогрупата определя основните свойства на аминокиселините. Те могат да взаимодействат с киселини, като образуват съответните соли. При азотния атом има неопределена електронна двойка, към която се присъединява водородния катион от киселината. Създава се донорно акцепторна връзка

$$H_{2}^{\text{C-COOH+N}^{+}+\text{Cl}}$$
 $H_{2}^{\text{C-COOH}^{+}+\text{Cl}}$ NH_{2} NH_{3}

Взаимодействието на аминокиселините както с киселини така и с основи определя амфотерния им характер. Тоя им характер има вайно физиологични значение. Аминокиселините свързват излишните количества водородни или хидроксилни йони, който могат да възникнат в клетките и да нарушат нормалния ход на обмяната на беществата. Така аминокиселините поддържат в клетките среда, благоприятна за живота.

Възможна е обаче и вътрешномолекулна" неутрализация", при която водородният катиойн от карбоксилната група се присъединява към неподелената електронна двойка на азотния атом от амино групата:

$$H_2\ddot{N} - CH_2 - COOH \rightleftharpoons H_2 \stackrel{+}{N} - CH_2 - COO - H_2 \stackrel{+}{N}$$

В резултат на това вътрешномолекулно взаимодействие, молекулоте на аминокиселините превръщат В двуполюсни йонни, който ce едновременно по един положителен и един отрицателен заряд. В разтвора на аминокиселините няма свободни нито водородни, нито хидроксилни йони затова той не променя лакмуса. Поради наличието на електронни заряди в двуполюсните йони между йоните възникват електростатични сили на привличане, в резултат на което те образуват йонна кристална решетка. За разлика от йонната кристална решетка на неорганичните соли, който са изградени от два вида йони – катиони и аниони, между който се осъществяват сили на електрично взаимодействие, аминокиселините са изградени от един вид йони. Тези йони са двуполюсни. Ориентирането им в кристалната решетка става когато положителния край на йона се привлича от отрицателния, следователновръзката е също йонна – осъществява се посредством сили на електрично привличане

кристална решетка. Когато всички вещества с йонна кристална решетка, аминокиделините са лесно разтворими във вода и имат висока температура на топене.

Амфотерния характер на аминокиселините обуславявъзможността за взаимодействие на две или повече еднакви или реазлични молекули на аминокиселините помеждуим. При това едната молекула участва в реакцията с карбоксилната група, а другата – с аминогрупата:

$$H_2N - CH_2 - CO - OH_2 + H_1 - NH - CH_2COOH$$
• $H_2N - CH_2 - CO - NH - CH_2 - COOH + H_2O$
дипептид

Съединенията, който се получават при тази реакция се наричат пептиди, а групата (CO-NH), която осъществява връзката между аминокиселинните остатъци се нарича пептидна група или пептидна връзка.

Тъй като новообразуваната молекула съдържа амино и карбоксилна група, тя също може да реагира с трета молекула аминокиселини пептидите биват дипептиди, трипептиди......полипептиди.Например:

$$H_{\Upsilon}N-CH_{\Upsilon}-CO-NH-CH_{\Upsilon}CO\overline{OH}+\overline{H}_{\Gamma}^{\dagger}-NH-CH_{\Upsilon}COOH$$
 дипептид 9 $H_{\Upsilon}N-CH_{\Upsilon}-CO-NHCH_{\Upsilon}CO-NH-CH_{\Upsilon}COOH$ трипептид

Синтезирани са полупептиди, молекулата на който е изградена от десетки аминокиселинни остатъци. Първият синтез на полипептидите осъществен от Е.Фишер 1907г.

Низшите пептиди по свойства приличат на аминокиселините, а висшите — на белтъчните вещества. Тъй като пептидите съдържат същите функционални групи като аминокиселините, те приявяват амфотерен характер. Синтезът на пептидите има извънредно важно значение за установяване на сложния строеж на белтъчните молекули и за синтеза на белтъчните вещества. Структурата на полипептидите зависи от състава и реда на подреждане на аминокиселинните остатъци в полипептидната верига. Например пи свързване на една молекула α-аминопропионова киселина и една молекула α-аминооцетна киселина в зависимост от реда на свързване се получават два изомерни дипептида.

$$NH_{\Upsilon} - CH_{\Upsilon} - COOH + NH_{\Upsilon} - CH - COOH$$
 CH_3
$$NH_{\Upsilon} - CH - CO - NH - CH - COOH + H_{\Upsilon}O$$
 H CH_{Υ}

При свързване на три аминокиселини се получават шест изомерни трипептида

C-A-B C-B-A

Структурата на полипептидите се определя не само от състава и реда на подреждане на аминокиселинните остатъци в полипептидната верига, но и от пространственото разположение на тези вериги.

Характерна качествена реакция за откриване на пептидната връзка е боуретовата реакция. В алкален разтвор на пептид под действие на меден сулфат в зависимост от големината на пептидната молекула се получава характерно оцветяване – синьовиолетово или червено виолетово.

Аминокиселините заемат централно място в азотния обмен на живите организми. Те са източник за образуване на необходими за жизнената дейност вещества — белтъци, пептиди, ферменти, хормони и др. Човека и животните получават аминокиселините чрез белтъчната храна.

Много от аминокиселините се изпилзват в медицината при лекуване на различни болести (язва, анемиа, нерви, чернодробни и др. заболявания). Прибавени към храната на животните, те ускоряват растейа им. Аминокиселини се използват при производството на синтетични влакна и др. Съществуват аминокиселини, който в молекулата си съдържат различен брой карбоксилни и аминогрупои. Ако преобладават карбоксилните групи аминокиселината ще има кисел характер — ще променя синия лакмус в червен. Ако преобладават аминогрупите аминокиселината ще има основен характер, водният й разтвор ще променя червения лакмус в син.

Има аминокиселини, който освен амино и карбоксилна група съдържат и др функционални групи. Такава е ПАРАМИНОСАЛИЦИЛОВАТА киселина.

$$OH$$
 H_2N — $COOH$

някой нейни производни ca едни най-мошните OT химикотерапевтични средства. Химикотерапевтични средства се наричат съединенията, който се използват като лекарства. Първите лекарства, който човека е използвал са били получени от природни източници – билки, смоли, мин.води и др. С развитието на химията постепенно тези природни лекарствени източници са били изучавани все по-задълбочено. Успоредно с товасе постигнало все по=пълно извличане на активното лечебно вещ., с цел да се премахнат баластните и вредни примеси. Те се получават в чист вид, а ако се окаже икономично и синтетично.

16

Белтъчни вещества. Състав.Структура, свойства и приложения

Белтъчните вещества имат важно биологично значение. Нито едно вещ. От биологичен произход не притежава толкова разнообразни и вайни функции в

живота на всички организми, от колкото белтъчните вещества. Те са найвисшата форма на организация на органичните съединения. Не случайно белтъчните вещества се считат за материални носители на живота.

Тръдно е да се обхване разнообразието от белтъчни вещества в живите организми, както и функциите, който те изпълняват. Видът и зарнообразието в свойствата на белтъчните вещества се определят от многообразието в строежа на молекулите им.

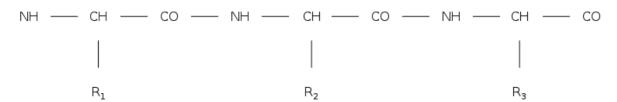
І.Състав и строеж

Белтъчните вещества съдържат елементите въглерод, водород, кислород, азот и сяра, процентното съдържание, на който варира в много тесни граници.

C - 50-55% O - 21,5-23,5% N - 15-17,6% H - 6,5-7,3% S - 0,3-2,5%

Някой белтъци съдържат в по-малки количества още и фосфор, желязо, магнезий, халепении и други елементи. Първите сведения за състава и строежа на белтъците са получени при (тяхното) изучаване на тяхната хидролиза. При нагряване на белтъчни вещества в присъствие на разредени киселини или основи под действието на ферменти като крайни продукти на хидролизата се получават α – амино

Как се образуват белтъчните молекули от аминокиселините? В основни черти теорията, предложена от немския химик Емил Фишер още в 1903 г. т. нар. полипептидна теория, правилно обяснява строежа на белтъчните молекули. Основавайки се на факта, че хидролизата на белтъчните вещества, се получават α — аминокиселини, Е. Фишер прави предположението, че белтъчните вещества са изградени от остатъци на α — аминокиселини, които са свързани чрез пептидна връзка — (- CO — NH -) в полипептидни вериги.



Броя на аминокиселинните остатъци, които изграждат молекулите на различните белтъчни вещества е различен, но във всички случаи е голям от няколко десетки до няколко десетки хиляди.

Например в молекулата на белтъка които се съдържа в хемоглобина на човека, броят на аминокиселинните остатъци е около 1000. Белтъчните вещества са природни високомолекулни съединения, изградени от пептидно

свързани остатъци на различни α – амино киселини.

При хидролиза на природните белтъци се получават около 20 вида α – амино киселини макар и не в еднакви количествни съотношения, от различните белтци се получават едни и същи α – аминокиселини. Това показва че различието в белтъците не се дължи главно на различие в изграждащите ги α – аминокиселини, а на различия в подреждането на отделните α – аминокиселинни

остатъци в молекулите им.

Ако с A и B означим молекулите на две аминокиселини от тях могат да се получат два изомерни пептида:

$$A-B$$
 и $B-A$

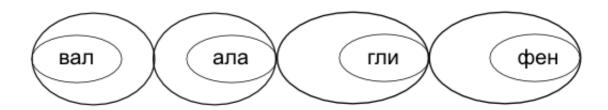
при които последователността на свързване е различна:

Три аминокиселини могат да се комбинират по следните шест начина:

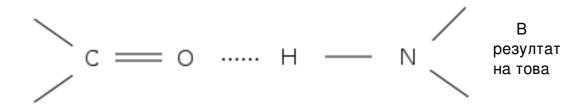
$$A - B - C$$
 $A - C - B$ $B - C - A$ $C - B - A$

При 4 аминокоселини броя на изомерите е 24. С увеличаване броя на амино киселините броя на изомерните пептиди расте бързо. Тъй като видът и последователността на свързване на атомите в молекулата определя структурата и, така и видът и последователността на свързване на аминокиселинните остатъци в белтъчната молекула определят нейната структура. Тази структура се нарича първична структура. Промяната дори само на един аминокиселинен остатък и с това нарушаването на дадена последователност води до резки изменения в свойствата на съответния белтък. Днес са изучени първичните структури на много белтъци. Например (белтъчната) първичната структура на белтъчния хормон инсулин се определя от 51 аминокиселинни остатъка, разделени в две пептидни вериги. В белтъците участват остатъци на 20 α –аминокиселини наименованията на съответната карбоксилова киселина пред която се прибавя думата 'амино'. Например: аминооцетна киселина. Наименованията на α – аминокиселините много често са травиални. Например аминооцетната киселина се нарича – глицин, α – амино пропановата киселина – аланин, и т.н. Съратено те се означават : (гли) (ала) и т.н. Например пептид който съдържа аминокиселинни остатъци на следните

киселини в реда: валин, аланин, глицин, фенилаланин, съкратено се записват пос следния начин:

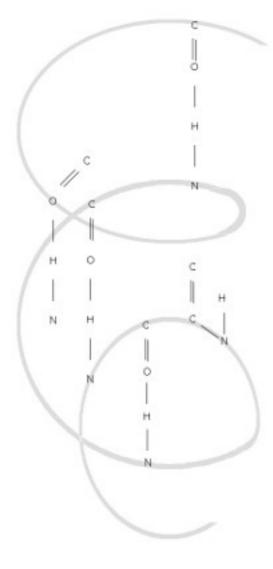


Различното пространствено разположение на макромолекулите довежда до тяхното различно нагъване. Един от възможните случаи е образуването на спирала. Това спираловидно нагъване определя вторичната структура на белтъците. Между пептидните звена на белтъчните макромолекули могат да се образуват водородни връзки. Те задържат спиралата в нагънато състояние. Водородните връзки могат да бъдат вътрешномолекулни или междумолекулни. Между карбонилната група и водородния атом в амино групата в макромолекулите на белтъчните вещества могат да възникват допълнителни водордни връзки.



белтъчните макромолекули имат спираловиден пространствен строеж.

Пространствената (обикновено спирална) структура на белтъчната макромолекула която се дължи на възникването на водородните връзки се нарича вторична структура.



Главно на вторичната структура се дължи различната форма на белтъчните макромолекули. Според нея те се делят на два вида:

- 2. 1. Фибрилни (нишковидни) с нишковидна форма на молекулата. Такива са белтъците колаген на кожата, креатин (на космите и вълната), фибриноген (на коприната) и др.
- 3. 2. Глуболарни (кълбовидни) със сферична или елипсовидна форма н молекулата. Такива са яйчения белтък, хемоглобинът (на кръвта) и др.

Спирално нагънатите макромолекули от своя страна могат да се нагъват чрез образуване на различни връзки, между свободни функционални групи в аминокиселинните остатъци. Тези посложни нагувания определят третичната структура на белтъците. Такова допълнително нагъване може да се стабилиира, чрез образуване на нови водородни връзки.

Между веригите могат да се образуват и дисулфидни връки в резултат на окисляване, например при цестерина:

2HOOC — CH — CH
$$_2$$
 — SH $\stackrel{\text{окисляване}}{\rightleftharpoons}$ HOOC — CH — CH $_2$ — S — S — CH $_2$ — CH — COOH — NH $_2$ NH $_2$

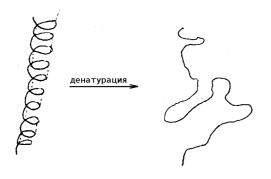
Между свободните финкционални групи в аминокиселинните остатъци могат да се обрауват и естерни, солеобразни и др. връзки.

При някои белтъци се образуват надмолекулни комплекси които включват няколко белтъчни макромолекули. Тези надмолекулни комплекси образуват четвъртичната структура на белтъци. Такива надмолекулни компекси се образуват от отделни структурни единици наречени субединици. Поради слабите връзки между отделните субединици белтъците с четвъртична структура могат обратимо да се разпадат. Например хемоглобина се разпада на четири субединици с третична структура в присъствие на карбамид, но след отстраняването му субединиците отново се свързват в хемоглобин с четвъртична структура.

II. Свойства

Белтъчните вещества са безцветни или бледожълти, твърди предимно аморфни вещества. Многообразието в строежа на белтъчните вещества обяснява техните разнообразни свойства. Те имат различна разтворимост, която се определя от броя и разположението на полярните групи в молекулите им. Едни от тях се разтварят във вода като образуват колоидни разтвори. Други се разтварят в разредени разтвори на неутрални соли.

Характерна особеност на белтъчните макромолекули е тяхната относителна нестабилност. Различни физични актори (загряване, облъчване с ултравиолетови, рентгенови и други лъчи) и химични вещества (киселини, основи, алкохоли) могат да предизвикат изменения в структурата на белтъчните вещества. Този процес се нарича денатурация. Денатурацията е общо свойтво на белтъците, което не е присъщо на други съединения. Това е сложен процес, при който се разрушават връзките обуславящи вторичната структура на белтъчните вещества. В следствие на това се изменя специфичната форма на полипептидната верига и тя загубва своето биологично деиствие:



При загряване до по-високи температури се извършва не само денатурация на белтъчните вещества, но и разлагането им с отделяне на различни летливи продукти, с миризма на горен рог. Това явление се използва за откриване на белтъчните вещества.

Също както при аминокиселините белтъчните вещества проявяват

амфотерни свойства. В зависимост от съотношението между амино групите и карбоксилните групи те проявяват киселинни или основни свойства.

Важно свойство на белтъчните вещества е тяхната хидролиза. В зависимост от ословията тя може да протече по различен начин. При загряване с киселини или основи белтъчните вещества се разграждат до α – аминокиселини. В живите организми под действието на ензими хидролизата протича степенно:

белтък -> полипептиди -> аминокиселини

От получените α –аминокиселини се синтезират белтъци, необходими за изграцдане и обновяване на тъканите. При окисляването им се отделя енергия необходима за жизнените процеси.

В зависимост от крайните продукти на хиролизата, белтъчни вещества се делят на две групи – протеини и протеиди.

Протеините са белтъци които са изградени само от α –аминокиселини.

Протеидите са белтъци които се състоят от протеини свързани с небелтъчни групи, които произлизат от: фосфорна киселина (фосфо протеиди), багрилни вещества (хромопротеиди), въглехидрати (гликопротеиди), нуклеопротеиди и др.

Известни са редица качествени реакции за белтъчните вещества. Такава е например биуретовата реакция. В алкален разтвор на белтъчни вещества под действие на меден сулфат в зависимост от големината на белтъчната молекула се получава характерно синьовиолетово или черновиолетово оцветяване. Друга характерна цветна реакция е ксантопротеиновата реакция. Ако на белтък се действа с концентрирана азотна киселина, се получава характерно жълто оцветяване.

III. Значение

В човешкия организъм се съдържат около 100 вида различни белтъци. Всеки организъм синтезира "свои" белтъци, като използва α –аминокиселини, получени при хидролизата на белтъците от храната.

Белтъците изпълняват разнообразни биологични функции в живите организми. Белтъчната природа има всички ензими, които действат като биокатализатори. Те осигуряват протичането на разнообразните процеси в организма при учудващо меки от гледна точка на химията условия. Голяма група белтъци са хормоните, които регулират работата на отделните органи и участват в различните физиологични процеси. Например инсулинът регулира съдържанието на захар в кръвта. Белтъците са строителен материал в организмите. Например колагенът участва в съединителните тъкани. Белтъци са и антителата които обуславят имунитета на организмите спрямо инфекции, а сложните по състав нуклеопротеиди са важна съставна част на гените — носители на наследствена информация.

I. Значение на белтъците за живота на планетата

Белтъците са природни органични съединения с изключително важни биологични функции в живите организми. Те са основа на живота на планетата. Навсякъде, където срещаме живот, ние го намираме свързан с белтък и навсякъде, където намираме белтък ,който не се намира в процес на разлагане, непременно намираме проява на живот. Белтъците са най-визшата форма на химична организажия на материята. Биологичните им функции в живите организми определят тяхната роля на междинно звено на границата мейду химичната и биологичната форма на организация и движение на материята.

Белтъците наред с въглехидратите и липидите изграждат всички клетки. Те влизат в състава на клетъчното ядро, на клетъчните стени и на протоплазмата на клетките. Хемоглобинът на кръвта, кръвната плазма и

лимфата имат съзщо белтъчен произход.

Белтъците са основен градивен материал на тъканите. Мускулите, тъканта на мозъка, съединителната тъкан, кожата, ноктите, космите, перата на птиците са изградени предимно от белтъци. Белтъците са ензимите — катализатори на всички биохимични процеси в живите организми, и хормоните, които изпълняват регулиращи функции при обмяната на веществата, растежа, размножаването и други сложни биологични процеси. Редица специализирани белтъци изпълняват транспортни функции в организмите — те свързват обратимо някои нискомолекулни вещества и ги пренасят от едни организми и тъкани до други. Така хемоглобинът на кръвта свързва кислорода от въздуха в оксихемоглобин и го пренася до всяка клетка, където оксихемоглобина се разлага и отделя необходимия за живота на клетката кислород. Имунната система на оргнизмите също е изградена от сложните по химичен състав белтъци — нуклеопротеидите.

Изучаването на природата и функциите на белтъците има водещо значение за опознаване на жизнените процеси и тяхното съзнателно регулиране.

II. Състав и строеж

Белтъчните вещества са най-визшата форма на организажция на органичните съединения. Те се считат за материални носители на живота.

- Белтъчните вещества са природни високомолекулни съединения, изградени от пептидно свързани остатъци от различни α АК (биополимери). Границата между полипептицидите и белтъчните вещества е само условна. Прието е природните полипептициди с молекулна маса над 5000 да се наричат белтъци.
- Белтъчните вещества имат изключителни важно значение изпълняват биологични функции: каталитични (ензими), структурно образувателни (колаген), транспортни, регулаторни (хормони), защитни (антитела), механо химични (съркатителни) и др.

Всички белтъчни вещества съдържат елементите: C, H, O, N, S във вариращо в тесни граници процентно съдържание:

$$C - 50-55\%$$
; $O - 21-23\%$; $N - 15-13\%$; $H - 7-8\%$; $S - 0.3-2.5\%$.

Някои белтъчни вещества съдържат и микроелементи: Fe, Mg, Cu, халогени и др. Сведения за състава и строежа на белтъчните вещества се получава от тяхната хидролиза. При нагряване на белтъчните вещества с разреденеи основи или под действието на ферменти, като крайни продукти се получават около 20 α –AK.

Теорията за строежа на белтъчните вещества е предложена от Фишер, наречена "полипептидна теория" (ПП-теория). Според нея: белтъчните вещества са изградени от остатъци на α –АК, които са свързани чрез пептидни връзки в ПП-вериги:

$$NH_2 - CH - CO.NH - CH - CO.NH - CH - CO - ... - NH - CH - COOH$$

$$R_1 \qquad R_2 \qquad R_3 \qquad R_4$$

Може да бъде алкилов или арилов остатък (R, Ar), както и да съдържа групи: OH, COOH, NH₂, NH, SH и др. Броята на α –AK остатъци е различен, но във

всички случаи е голям. Всяка ПП-верига съдържа точно определени видове α – АК остатъци, които са свързани в строго определена последователност. Молекулната маса на белтъчните вещества е много голяма – от 40 000 до на 5 мил.

Молекулата на белтъчните вещества се състои от една или повече ППвериги. Всяка верига е изградена от около 20 различни α –AK, свързани чрез пептидни връзки (-CO-NH-). На единия край на всяка верига има СООН група, на другия - NH $_2$ група:

$$R_1$$
 CH
 CO
 NH
 CO
 NH
 $COOH$

На табл. 1 са показани съкратените структурни формули на тези α – аминокиселини.

Освен пептидна връзка в молекулата на белтъчните вещества съществуват и други видове връзки:

улфидна връзка (-S-S-), дисулфиден мост – тя е ковалентна връзка, подовна на пептидната. а между две ПП-вериги;

ородна връзка – образува се на много места в белтъчната молекула и възниква между Н зептидната връзка и ОН, NH₂ и др. групи в ПП-верига;

на връзка – възниква между –СООН⁻ и NH₃+;

НАИМЕНОВАНИЕ	СЪКРАТЕНА СТРУКТУРНА ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	СЪКРАТЕНА СТРУКТУРНА ФОРМУЛА
1	2	3	4

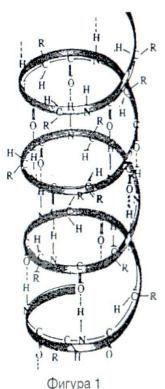
III. Вандервалсови връзки (хидрофобни) – образуват се в тези участъци от молекулата, къдетоса доближени на разтояние 2 – 3 А° полярни радикали.

Белтъчните вещества имат сложна структура на молекулата, която се определя и от пространственото разположение на групите. Тази структура се представя с четири нива, наречени първична, вторична, третична, и четвъртична структура.

Първична структура – тя се определя от броя и вида на АК- остатъци и от

тяхната последователност в ПП-верига. Тази структура определя в най-висша степен спецификата на всеки белтък. Замяната даже само на един α-аминокиселинен остатък с друг в полипептидната верига може да доведе до изменение на биохимичните свойства на дадения белтък. Например доказано, че сърповидноклетъчната анемия (наследствено заболяване на кръвта) се дължи на "дефект" в първичната структура на една от веригите на хемоглобина – в нея вместо глутаминов остатък е свързан остатък от валин.

Вторична структура – тя характеризира състоянието на ПП-веригата в



пространството. Вторичната структура се създава в резултат на водородни връзки между водороден атом (от – NH - група) и кислороден атом (от –CO – група) от пептидни връзки при несъседни α-аминокиселинни остатъци от една и съща или от различни полипептидни вериги. Една от най-интересните и най-добре изследваните вторични структури на белтъците е α-спиралата, установена за пръв път от Л.Полинг и Р.Кори (фиг.1) .

— α-спиралата е резултат от възникналите вътрешномолекулни водородни връзки в пептидната верига. Участъците с α-спирална вторична структура се редуват във веригата с участъци с други видове вторина структура.

Полипептидната верига на белтъчните макромолекули се нагъва допълнително и в резултат на силите на привличане и отблъскване между страничните вериги на α-аминокиселинните остатъци. Следователно вторичната структура на белтъчните вещества до голяма степен определя формата на белтъчната молекула.

$$CH - CH_2 - S - S - CH_2 - CH$$

$$CO$$

$$CO$$

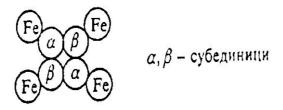
Третична структура – тя описва по-сложното пространствено разположение на ПП-верига, стабилизирано чрез други връзки, например:

Най-често спиралата е нагъната на определени места, намиращи се в страничната верига на α-АК остатъци: допълнителни Н-връзки, естерони, йонни, дисулфидни и други. Тези допълнителни връзки са причина за обемно

нагъване на определени участъци на спиралата. На третичната структура се дължи главно формата на белтъчната молекула: известни са белтъците с нишковидна и кълбовидна форма. При белтъчните вещества с кълбовидна форма (глобулините) ПП-спиралата е опакована във вид на кълбо. При фибрилните белтъци (нишковидни) две или повече ПП-вериги са усукани в нишки. При изграждане на третичната структура често се уврежда вторичната структура. При това нагъване на спиралите в пространството се формират съчетания от α-АК остатъци, които играят роля на "активни центрове" при ензимите, хормоните и други.

Всеки белтък се характеризира с първична, вторична и третична структури.

Четвъртична структура – при някои видове белтъци е възможна повисша форма на организация на нагънатата пространствена ПП-верига (спирала). При това ставаобразуване на комплекси "агрегати" от няколко белтъчни молекули, които се наричат "субединици". Четвъртичната структура определя степента на асоциация на отделните субединици в пространството – надмолекулна организация . Такава структура е характерна за белтъчните вещества, изпълняващи определена биологична функция. Например хемоглобин, който се състои от субединици, две по две еднакви, свързани чрез феройони (Fe²⁺)



Всеки белтък има специфична пространствена структура, която е необходима за негова биологична активност. Тя се нарича природна или нативна конформация.

III. Свойства на белтъците.

Белтъчните вещества са безцветни или бледожълти, твърди, по- често аморфни вещества. Някои от белтъчните вещества са кристални и разтворими във вода (Глобуларните). Други, например фибрилните, са неразтворими. Разтворимостта зависи от броя и разположението на полярните групи в молекулата. Почти всички белтъчни вещества притежават много свойства на колоидните разтвори: тиндалов ефект, понижено осмотично налягане, забавена дифузия и др. , като колоидните разтвори те се числят към високомолекулните. По някои отнасяния те приличат на истинските разтвори на високомолекулни съединения. Следователно разтворите на белтъчните вещества са молекулни колоидни разтвори, всички оптически активни, главно лявавъртящи (като α-АК).

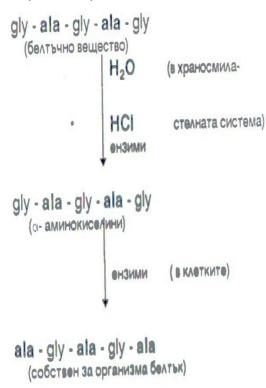
Белтъчните вещества, подобно на аминокиселините, притежават амфотерен характер, което определя буферното им действие. В зависимост от съотношението на СООН и NH_2 гр. те проявяватслаби киселинни или основни свойства.

Всички белтъчни вещества се хидролизират, но при различни условия:

- IV. При загряване с киселини или основи разграждат се на α-АК;
- V. Под действието на ензими в живите организми протича хидролиза;

Белтък → пептиди → α-АК

От получените α -АК всеки организъм синтезира необходимите му белтъци за изграждане на тъканите. При окисление на α -АК се отделя енергия, необходима за протичане на жизнените процеси. Усвояването на белтъчните вещества в организма започва с ензимно катализирана хидролиза до α -аминокиселини. От тях се синтезират нови, специфични за организма белтъчни вещества (схема 1).



Белтъчните вещества са нестабилни при определени условия:изгаряне, облъчване с UW светлина, ренгенови лъчи и химически вещества. При това настъпват необратими изменения на структурата им – деанатурация на белтъците.

- Денатурация — това е процес, при който настъпва изменение в структурата на белтъчните вещества, който води до промени в химичните, физичните и биологичните им свойства. При това се нарушава четвъртичната, третичната и вторичната структура, като се запазва първичната структура. Загубва се биологичната им активност.



Коагулация – белтъците се утаяват (коагулират) под действие на висока

температира, киселини, солите на някои тежки метали и пр.

- **Седиментация** – бива два вида: обратима и необратима.

При обратимото утаяване не се засягат структурите на белтъчните вещества, а само електричния заряд или хидратната обвивка — найчесто под действие на електролити.

Обратимото утаяване с електролити се нарича **изсолване** на белтъчни вещества. При това утаяване промяната на белтъчни вещества не е голяма и при осигуряване на нормални условия белтъкът се възстановява – **ренатурация**.

Благодарение на определени връзки и функционални групи в главната верига и в страничните вериги на α-аминокиселинните остатъци за белтъците са характерни редица цветни реакции. Буиретановата реакция например се дължи на пептидните връзки (На алкален разтвор на белтък се действа с разтвор на CuSO₄. Сместа се оцветява синьо-виолетово). Ксантопротеиновата реакция (при действие на концентрат HNO₃ върху белтък се получава жълто оцветяване) се дължи на ароматното ядро в страничната верига на тирозина, триптофана и фенилаланина.

IV. Белтъците в практиката.

Различните видове природни белтъци във вид на кожа, различни влакна, туткал, желатин, серуми, ваксини, хормони и др. се използват широко като суроина в текстилната, кожарската, хранителновкусовата, фармацевтичната промишленост и пр.

Белтъците са основна съставна част на храната – месото, рибата, яйцата, млякото и млечните произведения, соята, ядките са предимно белтъчни храни. Природните белтъци не достигат за изхранване на човечеството и то е изправено пред все още нерешения белтъчен проблем. Този проблем е най-сериозната част от продоволствения проблем на света. Белтъчната храна не може да бъде заменена нито с въглехидрати, нито с мазнини – природните белтъци съдържат т.нар. незаменими α-аминокиселини, които човешкият организъм не може да синтезира сам и трябва да го получи чрез храната. Недостикът на белтъци води до тежки, необратими последствия за организма – белтъците са в основата на живота и в пряк, и в преносен смисъл.

Десетилетия учените от цял свят насочват усилията си към търсене на пътища за преодоляване на белтъчния недостиг. Засега постигнатото е в сферата на биосинтеза – чрез създаване на продуктивни щампове микроорганизми, от които при подходящи условия се получава богата на белтъци биомаса. Засега получените чрез биосинтез белтъци под формата на фуражни дрожди и микроводорасли се използват предимно като храна в

животновъдството. Все още в сферата на експерименталните изследвания е синтезирането на белтъци, които могат да се използват като заместител на природни белтъци в храната на човека.

Много преспективно направление в съвременната биология, което има революционно значение, е генното инжинерство. Чрез методите на генното инжинерство могат да се "констуират" бактерии, които да произвеждат белтъци "по поръчка". Такива белтъци вече са получени – това са инсулинът (хормон) и интерферонът (белтък, който стимулира имунитета).

17

Високомолекулни вещества

Състав, строеж и свойства на полимерите, методи за получаване. В химията е прието веществата които имат средна молекулна маса над 5000, да се наричат високомолекулни вещества. Нискомолекулните вещества са със средна молекулна маса под 500.

Рязка граница между високомолекулните и нискомолекулните няма. Познати са вещества с молекулна маса между 500 и 5000, които по едни признаци могат да бъдат характеризирани като нискомолекулни, а по други- като високомолекулни.

Високомолекулни вещества са нишестето, целулозата, белтъците, нуклеиновите киселини, каучукът, полиетиленът, гранитът, кварцът, и много други вещества. Високомолекулните вещества са изградени от огромни по размери и маса молекули, наречени макромолекули. Кристалче от кварц може да се разглежда като макромолекула, изградена от много на брой групировки от силициеви и кислородни атоми (SiO₂), Късче от диамант – като една макромолекула, изградена от голям брой въглеродни атоми.

Освен различието в големината на молекулите високомолекулните вещества се отлича-

<u>Строеж.</u> Строежа на полимерите се определя от строежа на макромолекулите, от една страна, и взаимното разположение в пространството и връзките между макромолекулите, от друга страна.

Строежа на макромолекулите на даден полимер се определят от вида на химичните връзки, между атомите и от пространственото разположение на отделните елементарни звена, от което зависи формата на макромолекулите. Химичните връзки в макромолекулите са ковалентни.

Според формата на макромолекулите полимерите условно се делят на линейни, разклонени, равнинно омрежени (листовидни) и пространственоомрежени.

Линейните полимери са изградени от линейни макромолекули, които могат да бъдат изпънати различно, включително и кълбовидно нагънати.

Те лесно променят формата си поради своята гъвкавост. Свойството гъвкавост на макромолекулите се дължи на възможността за въртене на отделни атоми или на цели звена на веригата около простите ковалентни връзки. Линейни полимери са цилулозата, естественият каучук, полиетиленът и др.

Полимери с разклонен строеж на макромолекули са нишестето, гликогенът и др. При този вид полимери обикновено макромолекулите са толкова силно разклонени, че дължината на веригата и диаметърът на напречното сечение стават несъръзмерни и макромолекулите придобиват сферична форма.

Към <u>равнинно омрежените полимери</u> спадат графитът, слюдата, кератинът, и др. <u>Всяка макромолекула е отделен слой от кристалната решетка на полимера.</u>

Макромолекулите на пространствено омрежените полимери най-често се получават в резултат на допълнително свързване с химични връзки на линейни или разклонени макромолекули.

Пространственоомрежените полимери са диамантът, вулканизираният каучук и др. Всеки къс от такива полимери, колкото и голям да е той, може да се разглежда като една, единствена макромолекула с форма на пространствена мрежа.

Разположението и взаимното ориентиране на макромолекулите както и силите на взаимодействие между тях, определят надмолекулната структура на полимерите. Надмолекулната структура зависи от строежа на самите макромолекули.

В зависимост от надмолекулната си структура, полимерите се делят на аморфни и кристални.

Надлъжноориентираните или спирално навитите линейни макромолекули си групират от няколко десетки или стотици и образуват снопчета:

При известни условия от снопчетата могат да се създадат ленти, пластини, единични кристали.

Снопчетата, лентите, пластините и единичните кристали са надмолекулни образувания.

Аморфните полимери са изградени от снопчета и от силно нагънати във вид на кълбо макромолекули (глобули). Аморфната надмолекулна структура могат да притежават както линейните, така и разклонените полимери. Аморфни

полимери са например каучукът и нишестето.

Кристалните полимери съдържат кристални области. Кристалните области съдържат единични кристали, а аморфните – снопчета, ленти, глобули. Кристалната надмолекулна структура е характерна преди всичко за линейните полимери. Кристалните полимери са полиетиленът и целулозата.

Следователно полимерите се делят според произхода си на:

- I. Природни
- II. Изкуствени
- III. Синтетични

Според вида на веригата си те биват:

- I. Хомоверижни
- II. Хетероверижни

Според качествения си състав биват:

- I. Органични
- II. Неорганични

Според формата на макромолекулите:

- I. Линейни
- II. Равнинно омрежени
- III. Пространствено омрежени

В зависимост от надмолекулната си структура те биват:

- І. Кристални
- II. Аморфни

2.Свойства

Тъй като високомолекулните вещества (ВМВ) имат голяма молекулна маса, междумолекулните сили между тях са големи. Затова при тях няма газообразни вещества.

BMB които имат много голяма средна молекулна маса т.е. големи междумолекулни сили са в твърдо състояние. А тези които имат по-малка средна молекулна маса са в течно състояние.

Тъй като BMB са смес от молекули, които имат различна молекулна маса, то тези съединения нямат точно определени физични константи — температура на топене и кипене, плътност и тн. Общо взето обаче полимерите имат малка плътност — от 0.8 до 2.5 гр/см³.

Полимерите са практически неразтворими във вода. Разтварят се добре в някои органични разтворители – бензол, толуол. По-голяма е разтворимостта в подходящи разтворители на ВМВ с по-малка молекулна маса разтворимостта намалява защото междумолекулните сили между молекулите на ВМВ се увеличават и молекулите на разтвора не могат да се разположат между молекулите на полимера. Опитно е установено, че аморфните полимери се разтварят по-лесно от кристалните полимери. Например каучукът се разтваря още при обекновенни условия в тулол, а полиетиленът се разтваря в тулол само при нагряване. Разтворимостта зависи и от формата на макромолекулите. Разтворимостта на полимерите намалява в следния ред:

линейни, разклонени, равниноомрежени, пространственоомрежени. Поради

големите размери на молекулите, полимерите никога не образуват истински разтвори. Те образуват колоидни разтвори. При разтварянето си някои полимери най-напред набъбват, а след това се разтварят. Набъбването се дължи на проникването на молекулите на полимера.

Те не провеждат ел. ток т.е. те са добри изолатори.

със значителна твърдост и Полимерите се отличават здравина. физикомеханични свойства на полимерите определят голямото им практическо приложение. Твърдостта и здравината на полимерите се увеличава с увеличаване на молекулната им маса. Здравината зависи и от пространствения Най-малка здравина имат линейните полимери, най-голяма – омрежените, пространствено a равниноомрежените полимери-средна. Кристалните полимери имат по-голяма твърдост от аморфните полимери. Линейните полимери с кристална структура и молекулна маса над 12 000 образуват влакна с голяма механична якост на опъване. Причина за механичната якост на влакната са връзките между надлъжно ориентираните линейни макромолекули. Колкото дължината на макромолекулата е по-голяма толкова по-големи са междумолекулните сили е по-здрави влакната.

Малки между молекулни сили (малка якост на опъване)

Големи между молекулни сили (голяма якост на опъване)

При макромолекулите с разклонен строеж не се образуват влакна, защото междумолекулните сили са много малки (разклоненията пречат макромолекулите да застават плътно една до друга)

За здравината на влакната от значение са и други видове връзки, освен междумолекулните, които възникват между две молекули. Такива са например водородните връзки, които възникват между молекулите. Те са слаби. Големия брой водородни връзки, които възникват между молекулите води до свързване на молекулите във влакно. Такива връзки възникват например в целулозата между водородни и кислородни атоми, в коприната между азотни и водородни атоми.

Аморфните полимери които притежават нагънати или кълбовидни макромолекули притежават свойството еластичност.

Еластичност е това свойство на телата, при което под въздействие на външни сили, те(телата) променят състоянието си. След като еластичните сили престанат с действието си, тялото се връща в първоначалното си положение.

Полимерите, които притежават това свойство се наричат еластомери или каучуци.

Според отнасянията при нагряване, синтетичните полимери се делят на термопластични и термореактивни. Термопластичните полимери, при нагряване омекват, при което не търпят химични промени. Термопластични са почти всички линейни полимери с кристална, надмолекулна структура. Пластичността им се обяснява с пространственото разместване на макромолекулите под външното въздействие в следствие на значително отслабналите при нагряване на полимера междумолекулните сили. Термореактивните полимери при нагряване се променят химически. Между макромолекулите им се създават химични връзки и ти преминават от линейни или разклонени в пространствено омрежени полимери. Например при вулканизация на каучука, между отделните линейни макромолекули се създават серни мостове и каучука от линеен се превръща в пространственоомрежен полимер.

Ако нагряването на даден термопластичен полимер, продължи при по-висока температура, настъпва пълно стопяване на полимера. За разлика от нискомолекулните вещества, полимерите не дестилират, те са нелетливи. При опит за изпаряване на съответния стопен полимер той се разпада, разкъсват се химичните връзки в макромолекулите и се получават или вещества с по-къси вериги, или изходните нискомолекулни вещества, от които е получен полимерът.

<u>Разлагането на полимерите, при което дължината на веригата на макромолекулите им намалява или се получават нискомолекулни вещества, от които е синтезиран съответният полимер се нарича деструкция.</u>

При редица полимери, като нишесте, целулоза, каучук и др., деструкцията протича, преди да е достигнала температурата на топене. Такива полимери при нагряване се разлагат, без да се стопяват.

Въпросът за устойчивостта на полимерите при е особено важен тъй като е свързан с практическото им приложение. Установено е, че кристалните полимери имат по-висока термоустойчивост от аморфните. Например полиетиленът-кристален полимер, е по-устойчив на топлинно въздействие от каучука, който е аморфен.

Съдържанието на халогенни елементи (флуор, хлор) в молекулите на полимерите, значително повишава тяхната термоустойчивост. Поради това тефлонът — политетрафлуоретиленът (-CF₂-CF₂-) $_{\rm n}$, има много по-висока термоустойчивост от полиетилена (-CH₂-CH₂-) $_{\rm n}$.

Въпросите за реакционната и химическата устойчивост на полимерите имат изключително голямо значение, защото от тях се получават нови полимери. Например получаването на целулозните нитрати и оцетати се осъществява чрез естерифицирани на целулоза съответно с азотна и с оцетна киселина.

От друга страна, взаимодействието на полимерите с редица други вещества води до нежелани последствия, най-често влошаване на физикохимичните им свойства в резултат на деструкция. Подобни нежелани химични реакции са причина за стареенето на полимерите, което е свързано с втвърдяване, напукване, оцветяване, понижаване механичната якост, здравината и еластичността и пр.

В зависимост от състава и строежа на макромолекулните полимери могат да участват в същите химични реакции, както и нискомолекулните вещества: окисляване, хидролиза, хидриране, халогениране, нитриране и др.

В повечето случаи реакциите с участието на полимерите протичат по-бавно в сравнение със същия тип реакции при нискомолекулните съединения, които имат същия качествен състав и молекулен строеж. Върху реакционната способност на полимерите оказват влияние редица фактори : установено е например, че аморфните полимери имат по-висока реакционна способност от полимери кристалните СЪС същия качествен състав И строеж макромолекулите. Наситените полимери проявяват по-голяма химическа устойчивост от ненаситените. С наситения характер и кристалната структура на полиетилена (-СН₂-СН₂-)_п и на поливинихлорида (СН₂-СНСL)_п например се обяснява голямата им устойчивост на действието са различни вещества. Найвисока химическа устойчивост от всички познати полимери проявява тефлонът.

Свойствата на полимерите се определят от техния състав, молекулната маса, строеж на макромолекулите и надмолекулната структура. Те създават богати възможности за използването им в различни области на човешката практика. Тези свойства са : ниска плътност (леки са), сравнително добра термоустойчивост, малка разтворимост в различни разтворители, много добри физикомеханични свойства, химическа устойчивост, диелектрични - свойства

•••

 R_{1} R_{2}

•••

$$R_{1}$$
 R_{2}

<u>Получаване</u>

Природните полимери се получават от природни вещества, направо или чрез преработка, която не засяга химичния състав. Например нишестето се получава от картофите или царевицата от които се извлича по подходящ начин. Ако природните вещества които съдържат полимери се подложат на химична преработка, при която не се засяга основната верига на макромолекулата, а само се въвеждат допълнителни групи които подобряват свойствата, се получават изкуствени полимери.

$$\left(\begin{array}{c} C_6 H_7 O_2 & \stackrel{\text{OH}}{=} \\ \text{OH} \end{array} \right)_{\text{n}} + 3_{\text{n}} C H_3 C O O H \longrightarrow \left(\begin{array}{c} C_6 H_7 O_2 & \stackrel{\text{OCOCH}_3}{=} \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right)_{\text{n}} + 3_{\text{n}} H_2 O$$

ЦЕЛУЛОЗЕН ТРИАЦЕТАТ

<u>Синтетичните полимери се получават от нискомолекулни съединения които се наричат мономери.</u> Например полиетиленът се получава от етилен.

Синтетичните полимери се получават по два основни метода-полимеризация и

$$_{n}$$
 CH $_{2}$ \longrightarrow (— CH $_{2}$ — CH $_{2}$ —) $_{n}$ ЕТИЛЕН ПОЛИЕТИЛЕН ПОЛИМЕР

поликондензация.

Полимеризацията е процес при който високомолекулните съединения се получават от мономера без това да е съпроводено с отделяне на странични продукти. Той е характерен за ненаситените неорганични съединения, които съдържат в молекулите си една или повече двойни връзки или тройна връзка между въглеродни атоми, както и за ненаситените съединения със циклична верига. При определяне на условия молекулите на ненаситените или на цикличните наситени мономери взаимодействат помеждуси и образуват макро молекули на съответните полимери. Чрез полимеризация се получават много полимериполиетилен, поливенил хлорид, полистрол, полипропилен, полизопра и др.

ПОЛИПРОАМИД

полимеризация се извършва на три етапа.

- Активиране молекулата на мономера
- Нарастване на веригата

КАПРОЛАКТАН

- Прекъсване нарастването на веригата

Активирането на молекулите на мономера става чрез физични или химични методи. Физичните методи се извършват най-често под действие на внесена отвън енергия (чрез загряване, облъчване със светлина, с йонизиращи лъчи.)

Химичното активиране се извършва с участието на активиращи вещества наречени инициатори. При активирането , което е винаги съпроводено с разкъсването на химичните връски, от молекулите на мономера се образуват йони, или свободни радикали R силно активни, богати на енергия частици поради това, че съдържат единични електрони.

Полимеризацията с участието на йони е приет да се нарича йонна полимеризация, а с участието на свободни радикали-радикалова полимеризация.

Нарастването на веригата е следващия етап от полимеризацията. При радикаловата полимеризация свободните радикали взаимодействат с молекулите на мономера при което се получават свободни радикали с по-дълга верига

$$R + CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow R \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2$$
 Последните

атакуват нови молекули от мономера и се получават радикали с още по-дълга верига.

$$R \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 + CH_2 \Longrightarrow CH_2 \longrightarrow R \longrightarrow CH_2 \longrightarrow$$

Протича с голяма скорост серия от реакции при което се получават макро радикали с единичен електрон в края на веригата. Такива химични реакции, при които образуваните активни частици (радикали, йони и др.) поставят началото на следващите реакции като се получават нови активни частици се наричат верижни. Радикаловата полимеризация е типичен верижен процес.

Прекъсването на нарастването на веригата най-често се дължи на химичното взаимодейстие между самите макро радикали. В резултат на това се получават макро молекулите на съответния полимер.

$$R_1 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 + CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH$$

Радикаловата верижна полимеризация протича с много голяма скорост. Поради това и поради краткото време на съществуване на активните частици при този процес не могат да бъдат изолирани трайни междинни продукти.

Процеса поликендензация е такъв процес при който полимера се получава от мономера чрез отделяне на странични продукти (вода, амоняк, хлороводорот и тн.). То е характерен за мономери, които съдържат в молекулите си най-малко две различни функционални групи.

Тези групи могат да се съдържат в молекулите на един и същ мономер или на различни мономери.

Получаването на полиамини е типичен поликондензационен процес, при който молекулите на един и същ мономер- аминокарбоксилова киселина, съдържат две функционални групи аминна и карбоксилна.

При загряване в присъствие на катализатор фенолът C_6H_5OH взаимодейства с формалдехид HCHO ($H_2C=0$), като се получава синтетичния полимер полифенолформалдехид и се отделя вода.

ПОЛИФОРМАЛДЕХИД

функционалните групи които участват в поликондензационния процес, се съдържат в молекулите на два различни мономера. Найлона също се получава при поликондензация от мономерите хексаметилендиамин и адипинова киселина.

$$_{\rm n}$$
 H $_{\rm 2}$ N — (CH $_{\rm 2}$)s — NH $_{\rm 2}$ + $_{\rm n}$ HOOC — (CH $_{\rm 2}$)n — COOH —
ХЕКСАМЕТИЛЕН АДИПИНОВА
ДИАМИН КИСЕЛИНА
— $_{\rm N}$ — NH — (CH $_{\rm 2}$)s — NH — CO — (CH $_{\rm 2}$)4 — CO — $_{\rm 1}$ n + 2n H $_{\rm 2}$ O
ПОЛИХЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД

За разлика от полимеризацията която е по- бърз верижен процес с участието на радикали или йони, поликондензацията е сравнително бавен молекулен процес и се извършва на степени. При всяка степен на поликондензацията се отделят трайни междинни съединения, които могат да бъдат изолирани и подложени на анализ.

Пластмаси. По- важни пластмаси

Понятието пластамаса се свързва непосредствено със свойството пластичност, характерно за голям брой вещества. Известно е, че своиството пластичност е онова свойство на веществата при което те могат да се деформират под действието на външни сили и след това, когато външното дейвие престане, да дейсва те запазват придобитата си форма. Още в древноста били известни и използвани редица природни материали с пласъични свойства- глини, асфалт, стъкло, природни смоли, кехлибар, колофон земен восък.

През втората половина на XIX век във връзка с интензивното развитие на науката техниката и различните клонове на промишлеността изледванията на различни учени са насочени към търсене на методи за получаване по изкуствен път на пластични материал

с разнообразни свойства. Тогава са получени първите изкуствени пластмаси чрез химична преработка на природни полимери-пластмасата целулоид от целулоза и пластмасата галалит от белтъка казеин.

През първите десетилетия на настоящия век се поставя началото на промишленото производство на синтетични пластмаси-пластмаси на основата на синтетични полимери.

Пластмасите са материали получени на основата на природни и синтетични полимери, които при определени условия проявяват пластичност и могат да се формуват в разнообразни изделия.

Днес размнообразието на пластмасите е много богат, а мащабите на производството им са огромни.По значимост за народното стопансто като конструктивен материал те се нареждат след металите и сплавите.

1.Състав на пластмасите.

Основната съставна част на една пластмаса е високомолекулно вещество (ВМВ) (полимер). Полимерите могат да бъдат природни и синтетични. Природните полимери се извличат от природните продукти. Синтетичните полимери се получават високомолекулни вещества(ВМВ) по методите поликондензация и полимеризация.

Някои от пластмасите се състоят само от полимери например полиетиленът, поливинилхлорида и др. Освен високомолекулни вещества много от полимерите съдържат и добавки които подобряват свойствата на пластмасата или я поевтиняват. Като добавки се използват пълнителите, пластификаторите, омекнителите, противостарители и багрила и т.н.

<u>Пълнителите</u> се прибавят към свързващото вещесто, за да подобрят неговите свойсвтва. Най-често те повишават твърдоста на полимера. Те се прибавят и с цел поефтиняване на изделието. За пълнителите се използват дървесно брашно, дървени стърготини, хартия, памучни влакна, стъклена вата, смлян азбест и т.н.

Пластификаторите са сложни органични вещества които овеличават пластичноста намаляват крехкоста на свързващото вещество.

<u>Омекнителите</u> (най-често минерални вещества но същотака и восък, разтителни и животински мазнини и др.) Улесняват преработката на пластмасите като подпомагат отделянето на изделията от пресформите.

<u>Противостарителите</u> са органични вещества които забавят стареенето на пластмасите.

Стареенето представлява сложни физикхимични процеси в резултат на които се нарушава строежът на пластмасите и се влошават механичните свойства.

Пластмасите се оцветяват с помоща на <u>оцветители</u>, с което им се придава подобър търговски вид.

2.Класификация

Пластмасите които са съставени от полимер се наричат прости пластмаси (полиетилен, поливинихлорид). Пластмаси които съдържат освен полимер и добавки (пълнители, омекнители, оцветители) се наричат сложни. Такива са например пластмасите получени от фенол-формалдехидни полимери

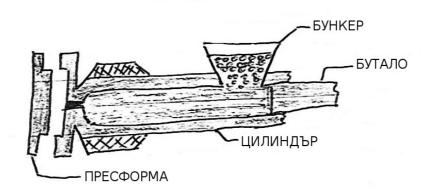
според отнасянето им при загряване, пластмасите биват термопластични и термореактивни. Термопластични полимери при загряване смекват, стават пластични и лесно се формуват. Термопластичните полимери са полимерите с линеен строеж (полиетилен, поливинилхлорид). При нагряване до температура на омекване те не претърпяват химични промени. Изработените изделия от термопластични полимери при оълайдане се втърдяват. тези изделия при нагряване омекват отново, и отново стават пластични, т.е. могат повторно да се обработват. Ето защо изделията от тези полимери, могат да бъдат събрани като вторичи суровини и използвани отново с което се решава важен екологичен проблем-проблема за замърсяване околната среда с пластмаси. Втория вид пластмаси са пластмасите на основа термореактивни полимери. Тези полимери при нагряване претърпяват химични промени. Между макро молекулите им възникват напречни химични връски и линейните им полимери се превръщат в пространствено омрежени полимери. Затова тези полимери при загряване губят пластичноста си.

3.Преработка.

Преработката на пластмасата става по различни начини в зависимост от вида на свързващото вещество в тях. Когато свързващото вещество е термопластичен полимер пластмасите се преработват чрез екструзия и чрез леене под налягане. Чрез екструзия изделията се получават специални машини наречени екструдели.



Екструдерът се състои от бункер в който се поставя пластмасата, шнекцилиндър който се нагрява с електрически ток и формуващ отвор чиято форма определя формата на изделиет. При загряване на цилиндъра пластмасата омеква и с помоща на шнека се подава в предната част на машината. Изтичайки през отвора пластмасата придобива желязната форма. По този начин се получават тръби,



пръти, ленти и др.

Чрез леене поднагряване, изделията се получават в машина за леене под налягане.

Машината за леене под налягане се състои от бункер, цилиндър, бутало, отвор и прес форма. През бункера пластмасата постъпва в цилиндъра, термопластичния полимер омеква, и под високо налягане, сместа (полимера и пълнителите) се подават в процес формата която определя формата на изделието. След като се формува през формата се охлажда при температура под температурата на омекване на пластмасите. Пластмасите които се получават на основа термореактивни полимери се преработват в изделията чрез горещо пресуване.

ВАЖНО:Смяната на прах и предварително загрятата смес от свързващо вещество и добавки(през прах) се поставят специални прес форми, които се състоят от две части

пуансон и матрица. Там се подлага на високо налягане и температура от 150 до 175 С° в продължение на няколко минути. Така се получават изделия "които при загряване не омекват тъй като полимерите в тях са придобили пространствено омрежена структура



производството на синтетични полимери и пласмаси се развива с много високи темпове създадена е съвременна материална база за пластмасопреработващата промишленост. Построени са редица предпиятия за преработка на пластмаса:стопански химически комбинати Благоев град , "П.Караминчев" в Русе, "Капитан Дядо Никола" в Габрово, "Народна република" в София, заводи в Берковица, Плевен, Велико Търново, Тервел, Димитровград, Самоков, Бургас и др. 4.Свойства

Голямата опотреба на пластмасите и получаването им в големи количеста се определя от свойствата на пластмасите. Те са сравнително нови материали и все повече заместат много старите конструктивни материали(метал, дърво, стъкло и т.н.) Това се определя от ценните свойства на пластмасите, дължащисе на свойствата на полимерите и подобряването на тези свойства от добавките. Кои са най-ценните свойства на пластмасите? Синтетичните пластмаси обикновенно притежават ниска плутност от 0,8 до 2,2 g/cm² при случайте, когато е необходим много лек материал, пластмасите се получават във вид на порьозна маса (порпласти и плътноста може да достигне до 0.01г/см³

Особено ценно за практиката е съчетанието на ниска плътност на пластмасите с тяхната значителна твърдост, здравина, якост на натиск и на опън.

Якостта на опън се движи в доста широки граници и за някои пластмаси тя е близка до тази на обикновената стомана. Поради тези си свойства пластмасите са подходящ конструктивен материал, в машиностроенето и приборостроенето, в ракетната и космическата техника. Пластмасите и особено поропластите са отлични термо и звуко-изолатори. Те имат много по-ниска топлопроводимост от порцелана и стъклото. Поропластите са ценен изолационен материал в хладилната техника и в жилищното строителство.

По-голяма част от пластмасите не провеждат електричния ток. Един от най-добрите диелектрици, познати досега, са пластмасите съдържащи полимерите, политетрафлуоретилен (тефлон), полиетилен, пропилен, полистирол.

Голяма част от пластмасите имат много висока химическа устойчивост по отношение на киселини, соли, основи и техните разтвори. Това позволява използуването им като незаменим конструктивен и облицовъчен материал в химическата промишленост, за направата на тръби и газопроводни инсталации, за изработка на съдове и опаковки за хранително-вкусовата промишленост, домакински съдове и др.

Отделни пластмаси, например като плексигласа са прозрачни. В практиката те са известни като органични стъкла. Други пластмаси например полиетилен при изтегляне образуват тънко, прозрачно платно (фолио). Особено ценно свойство на органичните стъкла и прозрачните фолия е, че пропускат макар и частично ултравиолетови лъчи. Органичните стъкла превъзхождат обикновеното стъкло по здравина и затова се използват като негови заместители в самолетите, в бойните транспортни средства, в здравните заведения, а с полиетиленово фолио се покриват парници и оранжерии в селското стопанство.

Пластмасите се използват широко в мебелното производство, за направата на облицовъчни материали и настилки в жилищното строителство и др.

Някои специални видове пластмаси, които проявяват съвместимост с живата тъкан се използуват успешно в съвременната медицина като хирургически конци, за направата на протези, на кръвоносни съдове, на кости и др. Пластмаси с определен състав и свойства се използуват успешно в зъботехниката.

Като конструктивен материал пластмасите притежават и известни недостатъци. Най-същественият недостатък на пластмасите е стареенето им. Те имат ограничена термоустойчивост, която до голяма степен намалява възможностите за приложението им.

Недостатък на пластмасите е и тяхната сравнително малка повърхностна твърдост - при експлоатация пластмасовите изделия лесно се издраскват и влошават външният си вид. Пластмасите не гният. От една страна това свойство позволява използването им в условия, при които другите материали, например дървесината, са непригодни. От друга страна възниква сериозно другия проблем за унищожаването на отпадъци от пластмасите, които не могат да бъдат използувани като вторични суровини, а в същото време не гният и не могат да бъдат изгаряни, тъй като при горенето им се отделят вредни газове. Този проблем е свързан непосредствено с опазването на околната среда и все още не е намерил приемливо решение в световен мащаб.

V. По-важните пластмаси

По-важните пластмаси, които се използват в практиката са полиетилен, поливинилхлорид, фенопласти, полистирол и др.

Полиетиленът се получава при полимеризация на етилена

 $n H_2C = CH_2$ •(- H_2C - CH_2 -)n етилен

Процесът полимеризация може да се извърши по няколко начина, например при високо налягане и температура в присъствие на прекиси, като инициатор. През последните години полимеризацията се извършва при ниска температура и ниско налягане в присъствие на смесен катализатор $(Al(C_2H_5)_3)_3$ и $TiCl_4$). Този метод е създаден от немския химик Циглер. Полиетилена получен по първия начин се нарича полиетилен високо налягане (ПВН), а полиетилена получен при ниско налягане и ниска температура се нарича полиетилен ниско налягане (ПНН). Различните условия, при които протича полимеризацията довежда до получаване на полиетилен с различна молекулна маса, структура и свойства. Полиетиленът налягане има по-висока получен при ниско средна молекулна Макромолекулите на ПВН са линейни и разклонени, а на ПНН са само линейни. Различават се и по макромолекулната си структура. ПВН е кристален полимер, със значителен дял аморфни области. ПВН има кристален строеж с незначителен дял аморфни области. ПВН има по-малка плътност, по-малка якост на опън, по-ниска температура на омекване и следователно по-лесно се обработва.

Показатели	Полиетилен			
Показатели	Високо налягане	Ниско налягане		
Средна молекулна маса	18 000 - 35 000	70 000 – 80 000		
Форма на макромолекулите	линейни и разклонени	Линейни		
Надмолекулна структура	кристален полимер със сравнително голям дял аморфни области	кристален полимер с незначителен дял аморфни области		

И двата вида полиетилен са практически неразтворими при обикновени условия. Разтварят се само при висока температура в някои органични разтворители. Притежават много добра химическа устойчивост и добри диелектрични свойства.

Под действие на топлината, на кислорода от въздуха, на ултравиолетовите лъчи и др. полиетиленът старее. Затова противо-старителите са задължителен компонент в състава на пластмасата, получена от полиетиленът.

Полиетиленът е евтина пластмаса с много добри експлоатационни качества и затова тя е една от най-широко използваните в промишлеността, в селското стопанство, в бита и в търговията. От полиетилен се произвеждат: изолатори на

проводници, части на електрически машини и апарати, части на апарати, помпи, кранове, тръби и опаковки в химическата промишленост, домакински съдове и предмети за бита, опаковки в хранително-вкусовата промишленост и в търговията, полиетиленово фолио за покриване на парници и оранжерии в селското стопанство.

Поливинилхлоридът се получава чрез полимеризация на винилхлорид при направяне и в присъствие на инициатори:

У нас поливинхлорид се получава в Стопанския химически комбинат — гр. Девня. Изходния мономер — винилхлоридът, се получава по два метода. При единия метод като основна суровина се използва ацетилен, получен от калциев карбид CaC_2 .

$$C^{-}$$

$$C$$

$$|||| Ca^{2+} + 2HOH \longrightarrow ||| + Ca(OH)_{2}$$

$$C^{-}$$

$$C$$

$$||| H$$

По другия метод — етилен, който се транспортира по специален газопровод от СК "Нефтохим" край Бургас. Поливинилхлоридът е термопластичен полимер с кристална надмолекулна структура. Има средна молекулна маса около 300 000 - 400 000. Отличава се с голяма твърдост и висока плътност (около 1,4 g/cм³).

При обикновени условия поливинилхлоридът се разтваря само в някои органични разтворители и проявява голяма химическа устойчивост. Термоустойчивостта му е сравнително ниска — при температура около 140°С той се разлага с отделяне на хлороводород. За увеличаване стабилността на поливинилхлорида при нагряване към пластмасата се прибавят стабилизатори. Поливинилхлоридът е много добър диелектрик.

В практиката се използват две разновидности на тази пластмаса — твърд поливинилхлорид, наречен винипласт (пластмаса без пластификатор) и мек поливинилхлорид наречен пластификат (пластмаса са с около 40% пластификатор).

От винипласт се произвеждат корозионно-устойчиви тръби, помпи, реактори за химическата промишленост, тръбопроводи за нуждите на хранително-вкусовата промишленост, водопроводни и канализационни тръби и съдове, детайли за съвременното жилищно строителство и др.

От пластификат се произвеждат изолаторни обвивки на проводници, изкуствена кожа, линолеум, маркучи, детски играчки и др.

У нас производството на изделия от поливинилхлорид е съсредоточено главно в комбинатите "П. Караманчев" в гр. Русе и "Капитан дядо Никола" в гр. Габрово.

VI.Фенопласти

Свързващото звено при фенопластите е полимерът полифенолформалдехид.

От полифенолформалдехид се произвеждат три вида пластмаси: бакелит, летифенопласти и слоести фенопласти.

Бакелитовите изделия се получават чрез горещо пресоване на смляна на прах смес от полифенолформалдехид и добавки (прес прах).

Летите фенопласти се получават като нагнетеният полифенолформалдехид без добавки се излива във форми, които се нагряват продължително до пълното му втвърдяване.

Слоестите фенопласти се получават от пълнители с плоскостна структура (хартия, дървесен фурнир, текстилен материал), пропити с полимер и подложени на пресоване на висока температура. По-важни слоести фенопласти са гетинаксът – (пълнител хартия), текстолитът (пълнител – текстилен материал), дървеснослоестите материали и др.

Бакелитовите изделия и летите фенопласти се използват предимно в електрониката като диелектрици, за направата на детайли за мебели, части на фотоапарати, телефонни апарати, радиоприемници, домакински уреди и др.

Гетинаксът се използва като облицовъчен и електроизолационен материал. От тексолит се произвеждат зъбчати колела, лагери за машини, тръби, кранове, дестилационни колони и други апарати в химическата промишленост. От дървенослоести материали се изработват мебели, преградни стени и други елементи в съвременното жилищно строителство.

Фенопласти у нас се произвеждат главно в химическите предприятия "Лакпром" в гр. София, "П.Волов" в гр. Шумен и "Н.Киров" в гр. Русе.

Полистиролът се получава при полимеризация на стирол.

Той е линеен, термопластичен полимер с много висока средна молекулна маса. Той е твърд, прозрачен и безцветен, но лесно се оцветява при стоене на въздух. Разтваря се малко, само в някои органични разтворители. Има много добри диелектрични свойства.

KAYYYK

Каучука бива естествен и синтетичен.

<u>І. Естествен каучук</u>

Естественият каучук е биополимер, който се съдържа в естествения сок (латекс) на някои видови тропически растения. Добива се главно от дървото – бразилска хевея, чийто латекс съдържа около 40 % каучук.

1.Състав и строеж

Установено е, че в състава на макромолекулите на естествения каучук участвуват само въглеродни и водородни атоми, а средната молекулна маса на полимера е около 35 000.

Естественият каучук проявява ненаситен характер — при обикновени условия взаимодейства с бромна вода и е разтвор на калиев пергаманганат, като ги обезцветява.

Възниква въпросът – *Какъв е съставът и строежът на елементарното звено на макромолекулата на естествения каучук?* Ако естествения каучук се загрява при температура 200°C настъпва деструкция, в резултата на която се получава ненаситения въглерод изопрен (2-метил, - 1,3-бутадиен):

$$H_2C = C - CH = CH_2$$
|
 CH_3

Естественият каучук може да се разглежда като полимер на изопрена. Изопренът е представител на въглеводородите с две двойни връзки в молекулите си, наречени диени. При полимеризацията на диени, в чиито молекули двете двойни връзки са разделени с една проста връзка, настъпва разкъсване на двойните връзки и създаване на нова двойна връзка на мястото на разделящата ги проста връзка.

$${
m nH_2C} = {
m CH} - {
m CH} = {
m CH_2} \longrightarrow {\left(- {
m CH_2} - {
m CH} = {
m CH} - {
m CH_2} - \right)_{
m N}}$$
 полибутадиен

Следователно може с основание да се твърди, че макромолекулите на

естествения каучук са изградени от изопренови елементарни звена, които имат следния състав и строеж:

$$- CH_2 - C = CH - CH_2 - CH_3$$

Естественият каучук е полиизопрен.

$$\left(-CH_2 - C = CH - CH_2 - \right)_n$$

$$CH_3$$

Установено е, че естествения каучук е бледожълто вещество. Той е линеен полимер с много гъвкави, силно нагънати макромолекули. Неговата надмолекулна структура е аморфна.

2.Свойства и употреба на естествения каучук

Естественият каучук е бледожълто вещество, полупрозрачно, когато е в тънък слой. Във вода е практически неразтворим, но в органични разтворители се разтваря добре, като предварително набъбва.

Естественият каучук е еластичен – под външно въздействие той се разтяга. След отстраняване на външното въздействие каучуковият къс възстановява първоначалните си размери и форма.

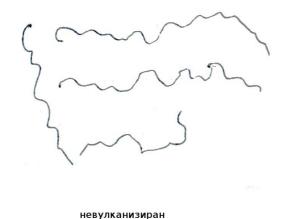
Естествения каучук притежава механична якост, здравина и издражливост на изтриване. Той е добър диелектрик.

Естествения каучук запазва здравината и еластичността си в сравнително тесни температурни граници. При ниска температура (-50 до -60°С), а също и при продължително разтягане каучукът се втвърдява, загубва еластичността си и става крехък. Причината за това е кристализирането на каучука – появяват се кристални области и от аморфен той се превръща в кристален полимер. При температура около 100°С каучукът става лепкав, пластичен и загубва както здравината, така и еластичността си.

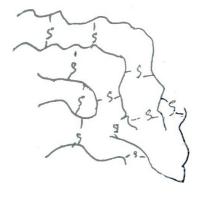
На въздуха каучукът бавно старее – постепенно се втвърдява, напуква се и загубва еластичността и здравината си. Причина за стареенето на каучука е частичната му деструкция под действието на кислорода на въздуха.

Ако естествен каучук се смеси до 3% сяра и се нагрее при температура около 140°С, той повишава здравината си и своята издръжливост на изтриване, запазва еластичността си в по-широки температурни граници и за по-дълго време. Обработването на каучука със сяра се нарича вулканизация, а полученият в резултат на вулканизацията продукт — вулканизиран каучук (гума).

Подобряването на физокомеханичните свойства на каучука в резултат на вулканизацията се дължи на създадените с участието на серни атоми напречни връзки между отделните (молекули) макромолекули (серни мостове).



каучук



вулканизиран каучук

При процеса вулканизация под действие на сярата каучукът търпи съществени структурни изменения – от линеен полимер той се превръща в пространственно омрежен полимер.

Гумата се получава от т.нар. каучукови смеси, които освен каучук, сяра, съдържат и добавки с различно предназначение.

<u>Пълнителите</u> (сажди, смлян варовик, талк и др.) повишават здравината и издържливостта на изтриване на вулканизирания каучук.

<u>Пластификаторите</u> (парафин, вазелин, висши мастни киселини и др.) осигуряват равномерно разпределение на добавките в каучуковата смес и улесняват преработката й до получаване на изделия.

<u>Противостарителите</u> забавят процеса стареене на каучука, а оцветителите му придават определен цвят. От каучуковите смеси при нагряване и подходящо налягане се формуват различни гумени изделия. В условията на формуването протича и процесът вулканизация.

Поради изключително ценните си физикомеханични свойства — еластичност, здравина, издържливост на изтегляне, на изтриване, водонепропускливост, електроизолационни свойства и пр., вулканизирания естествен каучук намира широко приложение в различни клонове на народното стопанство. Най-големи количества каучук се изразходват за самолетни и автомобилни гуми. Естествения каучук е ценна суровина за обувната промишленост. От импрегнирани с каучук тъкани се изработват транспортни ленти и трансмисии за машини, гумирани защитни облекла и др. От каучук се произвеждат електроизолационни детайли, уплътнители в различни машини и съоръжения, части на медицински апарати, маркучи, детски играчки и други.

2. Синтетичен каучук. Огромните нужди от каучук в световен мащаб не могат да бъдат задоволени с ограничените количества естествен каучук, които някои източни страни (Индонезия, Тайланд, Малайзия и др.) произвеждат. Поради това в началото на XX в., когато съставът на естественият каучук бил известен, усилия

та на много учени химици от различни страни се насочват към търсене на методи за производство на синтетичен каучук.

Първият синтетичен каучук, получен в промишлени мащаби, е полимер на бутадиена и се нарича бутадиенов каучук. Неговото производство започва през 1932 г. в СССР – в построения край Ленинград завод за синтетичен каучук по метода на съветския учен академик С.В.Лебедев.

Днес се синтезират повече от 40 вида полимери, които имат свойства

,близки до свойствата на естествения каучук и се използват като негови заместители.

Един от най добрите заместители на естествения каучук с много добри физикохимични свойства бутадиенстиоловия каучук (синтетичен). Той се произвежда и у нас- в С К "Нефтохим" край Бургас, чрез (съвременна) съвместна полимеризация на бутадиен и стирол.

ПОЛИБУТАДИЕНСТИРОЛ

Необходимите за това производство бутадиен и стирол се получават при преработка на определени нефтени фракции.

Освен бутадиенстироловия каучук има други видове каучуци: например бутакаучука се получава при съвместна полимеризация на изопрен(2 метил\ 3 бутадиен) и изобутадиен (2 метил пропен).

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 CH_3

При полимеризация на бутадиен и акрилонитрил се получава полибутадиеннитрилов каучук.

$$n H_2C$$
 — CH — CH_2 + $n H_2C$ — CH — CH

При полимеризация хлорпропен се получава полихлорпропенов каучук:

При полимеризация на изопрен се получава полиизопренов каучук.

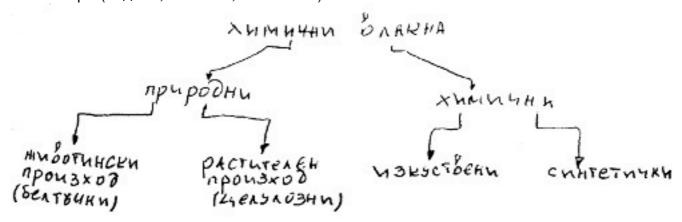
$$n \overset{\longleftarrow}{H_2C} = \overset{\longleftarrow}{C} \overset{\longleftarrow}{H_2C} \overset{\longleftarrow}{\longrightarrow} (\overset{\longleftarrow}{-} H_2C \overset{\longleftarrow}{\longrightarrow} CH_2 \overset{\longleftarrow}{\longrightarrow})_n$$
 CH_3

ИЗОПРЕН

ПОЛИИЗОПРЕН

Химични влакна. Класификация. Изкуствени химични влакна. Получаване и употреба.

Природни и синтетични полимери, които имат линеен молекулен строеж, кристална надмолекулна структура и средна молекулна маса над 12000 могат да образуват влакна. Влакната, които се използват за изработване на текстилни изделия се наричат текстилни влакна. Те биват природни и (синтетични) химични. Природните (или естествените) се получават от природни суровини. Такива са например памучните, ленените, конопените, вълнените, влакната от естествена коприна. Тези влакна могат да се разделят на влакна от животински произход (вълнени) и от растителен произход (ленени, конопени и т.н.). Животинските природни влакна са най -често белтъчни вещества, а природните целулозни. Химичните влакна биват изкуствени и синтетични. Изкуствените химични влакна се получават чрез химична преработка на природни полимери (вискозни, ацетатни, медно амонячни влакна и т.н.) синтетичните химични влакна се произвеждат от синтетични полимери (видлон, ямболен, ПАН и т.н.)



- Изкуствени химични влакна.

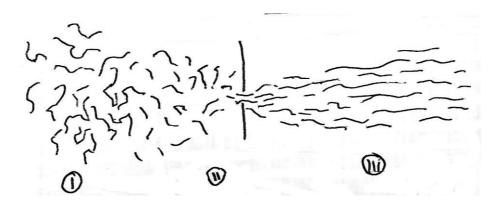
От изкуствените химични влакна най-голямо значение за практиката имат тези, които се получават чрез химична преработка на целулозата. Обикновено като суровина се използва дървесна целулоза, която по структура се различава съществено от целулозата на памучните и ленените влакна. В тези влакна целулозните макромолекули са ориентирани надлъжно, успоредно на оста на самото влакно и са групирани в снопчета и единични кристали. Между макромолекулите действат значителни сили на привличане, които обуславят голямата якост на опън на влакната. В дървесната целулоза макромолекулите не са ориентирани надлъжно и поради това, тя не притежава характерните за целулозните влакна свойства.



При химична преработка на дървесната целулоза се получават целулозни производни, които лесно се разтварят в определени разтворители. Макромолекулите на целулозните производни имат същата дължина и същия качествен състав на основната верига както целулозата, защото химичната преработка засяга само свободните им хидроксилни групи. Когато разтвор на получените целулозни производни с определена гъстота, се прекарат през отвори с много малък диаметър, свободно движещите се в разтвора макромолекули се ориентират успоредно една над друга в една и съща посока. Ако се създадат условия за бързо изпаряване на разтворителя или за пресичане на разтвора, струйките които излизат от отворите, се втвърдяват и се превръщат във влакна. Надлъжно ориентираните в струйките макромолекули във влакната се групират в снопчета и в единични кристали с надлъжна ориентация, същата както при памучните и ленените влакна.



Разтворът на целулозните производни от които се получават влакната, се нарича предилен разтвор, процесът на получаване на влакната – предене или овлакняване на предилния разтвор.



От изкуствени химични влакна, от целулозата, в най-големи количества се произвеждат и най-широко се използват в текстилната промишленост вискозните и ацетатните влакна.

Вискозни влакна. При производството на вискозните влакна дървесната целулоза се обработва с концентриран разтвор на натриева основа и серовъглерод CS_2 , при което се получава целулозен ксантогенат. Целулозния ксантогенат се разтваря в разреден разтвор на натриева основа. Образува се гъст предилен разтвор, наречен вискоза. Овлакняването на предилния разтвор се осъществява в предилна машина, състояща се от филерметална дюза, с многобройни метални отвори и утаителна вана. Вискозният разтвор преминава през филера, а получените струйки

постъпват в утаителната вана, където е поставен разреден разтвор на H_2SO_4 . Под действието на H_2SO_4 целулозният ксантогенат се разлага и се получава отново целулоза под формата на влакна – вискозни влакна. Този начин на обработване се нарича мокро предене на влакната.

Ако вискозните влакна се нарежат на по-къси влакна подобни по размери на вълнените и след това се изпредат, получава се щапелно вискозно влакно – вълнен или памучен тип в зависимост от начина на обработване.

Вискозните влакна по химически състав представляват възстановена целулоза. Те са здрави в сухо състояние, еластични, багрят се много добре, но в сравнение с естествените влакна имат по-ниска термоустойчивост и помалка здравина в мокро състояние. Поради това, че са много евтини, вискозните влакна се произвеждат в много страни и в големи количества. У нас с СХК "Свилоза" край Свищов от букова целулоза се произвеждат вискозна коприна и вискозни щапелни влакна — вълнен /памучен/ тип.

Вискозните влакна са добър заместител на естествените влакна. От тях се произвеждат конци, жарсени трикотажни изделия, декоративни тъкани, а в смес с памук или с вълна се използват за изработване на красиви платове за облекла.

Ацетатна коприна. Предилния разтвор за получаване на ацетатна коприна, представлява разтвор на целулозен диацетат в смес от етил алкохол и ацетон. Целулозния диацетат се получава при взаимодействие на целулоза с оцетна киселина.

$$\left(\begin{array}{c} C_6H_7O_2 & OH \\ OH \end{array}\right)_n + 2n \ HOOH3 \longrightarrow \left(\begin{array}{c} C_6H_7O_2 & OCOH \\ OH & OH \end{array}\right)_n + 2n \ H_2O$$
 ЦЕЛУЛОЗЕН ДИАЦЕТАТ

Още по-лесно става получаването на диацетат като на целулозата се действа с оцетен анхидрид.

ЦЕЛУЛОЗЕН ДИАЦЕТАТ

От филера струйките от предилния разтвор постъпват в камера с топъл въздух. Разтворителят се изпарява и се получават ацетатни влакна, които се обработват допълнително за увеличаване на здравината им и се навиват на бобини. Този начин на обработка се нарича сухо предене.

Ацетатната коприна по химичен състав представлява естер на целулозата. Тя има най-добри механични свойства от всички видове изкуствени влакна.

Ацетатната коприна прилича много на естествената коприна – много е здрава, в сухо и в мокро състояние, еластична е, притежава силен блясък и се багри много добре, но е сравнително скъпа и поради това производството й е ограничено.

Различието в свойствата на ацетатната коприна и на вискозата се дължат на тези вещества. Вискозните влакна по химичен състав са чиста целулоза докато ацетатните влакна са естери на целулозата. Вискозните влакна се получават като целулозата се промени химически ,за да се получи предилен разтвор, след което тя наново се възстановява. При ацетатната коприна предилния разтвор не се променя- целулозата не се възстановява. Химически променена целулоза е и медноамонячната коприна. Тя се получава когато на висококачествени целулозни отпадъци (например отпадъци при преработка на памук се обработва с Швайцеров реактив (амонячен разтвор на Cu(OH)2. Овлакняването на предилния разтвор става чрез мокро предене.

- Синтетични химични влакна. Те се получават от синтетични полимери. Първите синтетични влакна са получени едва през 30-години в ХХв, но промишленото им производство много бързо се разраства и днес тяхната продукция достига около 75% от общата продукция на химичните влакна в света. Близо 50% от нуждите от текстилни влакна в света се задоволяват със синтетични влакна.

Причините за много бързите темпове на развитие на промишленото производство на синтетичните влакна са няколко. Синтетичните влакна (С В) се получават от сравнително евтини и достъпни суровини, чието производство не зависи от климатичните условия, както при естествените влакна. Производството на синтетични влакна е с висока икономическа ефективност- то изисква 2-3 пъти по-малки разходи на време, труд и средства в сравнение с производството на естествени влакна. Чрез синтетичните влакна се разширява и обогатява суровинната база на текстилната промишленост. По редица свойства те превъзхождат естествените и изкуствените влакна. Освен това съществува възможност да се получават синтетични влакна със специални свойства, като се синтезират нови или се видоизменят известните полимери.

За получаване на синтетични влакна се използват както карбоверижни, така и хетероверижни синтетични полимери. Например полиакрилвинила е карбоверижен полимер а силона, хетероверижен полимер.

Два основни вида хетероверижни полимери- полиамиди и полиестери, се използват за получаване на синтетичните влакна. От карбоверижните полимери, които се използват за получаване на синтетични влакна, найголям интерес представлява полиакрилнитрилът (поливинилцианидът). Синтетичните влакна се получават чрез овлакняване на стопилки или на

разтвори от съответните синтетични полимери. Струйките от стопилката на полимера, които излизат от филера на предилната машина под налягане, постъпват в камера със студен въздух, втвърдяват се и се превръщат във влакна. Ако при загряване полимерите се разлагат, преди да се стопяват, на овлакняване се подлагат техните разтвори. При преденето разтворителят се отстранява чрез изпаряване в струя от топъл въздух.

Полиамидните влакна се получават при овлакняване на синтетични полиамиди- полимери, които съдържат в основната верига на макромолекулите си амидни (пептидни) групи- NH-CO- Най- широко използваното в практиката полиамидно влакно е поликапромидното, известно с разнообразни търговски имена: видлон (Р Б), капрон (Русия), силон (Чехия), дедрон (Германия), перлон (Франция) и други. Синтетичният полимер поликапроамид се получава чрез полимеризация на капролактам в присъствие на инициатор вода:

$$H_2C$$
 H_2C H_2C

У нас капролактам се получава С X К край Стара Загора чрез преработка на фенол, който се произвежда в С К "Нефтохим" край Бургас.

Полимеризацията на капролактама се извършва в завода за полиамидни влакна край Видин.

Синтетичното влакно с търговско наименование найлон е също полиамидно. То се произвежда от синтетичен полиамид продукт на поликондензацията на хексаметилендиамин и адипинова киселина-

ПОЛИХЕКСАМЕТИЛЕНАДИЛАМИД

Полиамидните влакна са леки (плътност около 1,1 g/ см³), много здрави, еластични и устойчиви на изтриване. Те са 10 пъти по-устойчиви на изтриване от памучните влакна, 20 пъти от вълнените и почти 40 пъти в сравнение с вискозните влакна.

Полиамидните влакна имат сравнително ниска термоустойчивост и светло устойчивост. При нагряване и при продължително светлинно въздействие те намаляват здравината си. Под действието на алкални разтвори не се

променят, но се разрушават от концентрирани киселини и от окислители. Полиамидните влакна лесно се багрят и перат.

От полиамидна коприна се произвеждат чорапи, бельо, тъкани.

Полиамидните щепелни влакна в смес с вълна, памук и изкуствена коприна се използват за получаване на всякакви видове тъкани със значително повишена трайност. От полиамидни влакна се изработват кордова тъкан за автомобили и самолетни гуми, корабни въжета, риболовни мрежи, филтрувални платна за нуждите на химическата промишленост, килими мокети и други.

От полиестерните влакна най-широко използвано е полиетилентерефталното влакно. В различните страни то се произвежда под разнообразни търговски наименования: ямболен

(РБ), лавсан (Русия), терилен (Англия), тревира (Германия), тефрал (Франция) и др.

Полиетилентерефталатното влакно се получава от синтетичния полиестер полиетилен-терефталат. У нас в стопанският химически комбинат "Д. Димов" край Ямбол той се получава като продукт на поликондензацията на етиленгликол и диметилтерефталат- диметилов естер на терефталовата киселина.

$$n ext{ HO} \longrightarrow \begin{pmatrix} CH_2 \end{pmatrix}_2 \longrightarrow OH + n H_3COOC \longrightarrow O \longrightarrow COOCH_3 \longrightarrow$$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEH\GammaJUKOJI$
 $ETUJEHIJUKOJI$
 $ETUJEHIJUK$

ПОЛИМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиестерните влакна са много здрави и в сухо, и в мокро състояние и притежават добри еластични свойства. По издръжливост на изтриване те отстъпват само на полиамидните влакна. Полиестерните влакна се перат много лесно и са немачкаеми. Отличават се с най-висока термоустойчивост и светлоустойчивост в сравнение с всички природни и химични влакна. При обикновени условия те са устойчиви на действието на киселини и окислители, но се рушат от разтвори на основи. Полиестерните влакна се багрят при специални условия.

От полиестерните влакна се изработват пердета, платове за ризи, конци за шев, риболовни принадлежности, въжета, кордова тъкан за автомобилни и самолетни гуми, транспорни ленти, филтрувани платна и др. Щапелните полиестерни влакна са много ценна суровина в текстилната промишленост. Самостоятелно и в смес с естествени и изкустени влакна те се използуват за получаване на тъкани за шлифери, костюми, рокли, спортни дрехи, на килими, декоративни тъкани и др.

Полиакрилнитрилните влакна се получават от синтетичния полимер полиакрил нитрил, продукт на полимеризацията на акрил нитрил (винилцианид):

У нас полиакрилнитрилни влакна се произвеждат в СК "Нефтохим" край Бургас под търговското наименование БУЛАНА или ПАН (съкращение от Поли Акрил Нитрил).

По външен вид и по свойства полиаркилнитрилите влакна приличат на вълнените и се използват успешно като техен заместител. Притежават значителна механична здравина и еластичност. Издръжливи са на изтриване, но по-малко от полиамидните и полиестерните влакна. Отличават се с добра термоустойчивост. Има много висока устойчивост на действието на слънчевата светлина (термоустойчиви) и на атмосферните условия.

Полиакрилнитрилните влакна са устойчиви на действието на окислители, машинни масла, органични разтворители, но се рушат от киселини и основи. Характерно за тях е, че трудно се замърсяват и много лесно се почистват.

Полиакрилнитрилните влакна се произвеждат предимно във вид на щапелни влакна ,вълна и памучен тип. Самостоятелно или в смес с естествени и изкуствени влакна те се изпозват за производство на разнообразни тъкани, трикотажни изделия, работни облекла, килими, одеяла, конци, корабни платна, риболовни принадлежности и др.

Всички видове синтетични влакна не гният и не се разяждат от молци.

Общ недостатък на произвежданите засега синтетични влакна е свойството им да се наелектризират лесно и да задържат статично електричество. Доказано е, че синтетичните влакна нямат вредно действие върху човешкия организъм, но по някои хигиенни показатели те отстъпват на естествените влакна. Към преодоляване на тези и на някои други недостатъци, специфични за отделните видове синтетични влакна, са насочени усилията на много учени.

<u>20</u> <u>Наркотици и наркотични вещества</u>

Според експерти от Световната организация наркотичните вещества могат да бъдат разпределени в следните групи въз основната тип зависимост която причиняват,

- VI. Алкохол / всички видове спиртни напитки /
- VII. Амфетамини / амфетамин, дексамфетамин, метамфетамин, фенметразин, метилфенидат и т.н. /
- VIII. Барбитурати , други сънотворни препарати, транквилизатори / барбитал , фенобарбитал , амобарбитал , секобарбитал , хлоралхидрат, мепробамат , метакволон , глутемид , диазепам , хордиазепоксид и т.н. /
- IX. Канабис / марихуана, хашиш /
- Х. Кокаин / листа от кока, кокаин хидрохлорид, крек /
- XI. Халюциногени / LSD, деметилтриптамин, мескалин, псилоцибин, буфотенин и др. /

- XII. Кхат / листа от млади клонки от дърво, които се дъвчат; Среща се в Източна Африка и Арабския полуостров /
- XIII. Опиум , други болкоуспокояващи препарати / морфин, хероин, кодеин , метадон , петидин,фентанил, и т.н /
- XIV. Летливи разтворители / толуон , ацетон , бензол , етер, хлороформ, трихлоретилен и т.н, /

І.Опиум

Опиумът е изсушеният сок , който изтича при нараняване на незрелите главички на опиумния мак . Растението се отглежда в много области на земното кълбо, но главните производители на нелегалния пазар са стараните от така наречените "Златен триъгълник" (Мианма –бивша Бирма, Лаос, Тайланд) и "Златен полумесец" (Пакистан, Авганистан, Иран) . В някой региони на Изтока все още се пушат опиуми, но основните количества от него днес се използват като суровина за по-силни и по-скъпи препарати.

Морфинът е главния наркотик в опиума (средно съдържание 10 на 100), но той почти не се употребява от наркоманите, защото чрез несложна химична преработка се превръща в неколкократно по-мощен наркотик- диалцетилморфин, известен като хероин.

Хероинът е един от най-продаваните наркотици на нелегалния български пазар и продължава да бъде и един от най-употребяваните в света. Заради това той се пренася контрабандно в големи количества през много международни граници. Хероинът може да се шмърка, може и да се пуши, но най-бързо, силно и пълноценно въздейства на организма след инжектиране във вените. Затова този неприятен, а също така и опасен начин за приемане е за предпочитане сред наркоманите. Първото приемане на хероин често води до неприятни ефекти, включително до гадене и до повръщане. Повиквателните консуматори усещат прилив на топлина, тотално отпускане, облекчаване на болката, ако има такава, налага ги приятна дрямка. В същото време наркотикът подтиска импуслите, които движат индивида в обикновения живот, и така той изпада в състояние на пълна апатия. Губи желание да прави това или онова, сякаш всичко си е на мястото, всичко е наред. За някои хора изпадането в такова състояние се оказва връх на блаженството, обаче не бива да се забравя, че въздейстието на наркотика не зависи само от неговите свойства. Определящи са също дозата и индивидуалните характеристики на консуматора, неговото моментно състояние и обкръжение. Понякога са смайващи парадоксите, които се получават във въздействието на една и съща дрога. Например, ако приелият я има намерение да бодърства, тя не му позволява да заспи, но му помага да задреме. Най-неприятната особеност на веществата от морфинов тип е че зависимостта (физична и психична) толерансът (състояние на приспособяване на организма след многократна употреба на даден наркотик, което изисква увеличаване на дозата му с цел да се постигне една определена степен на въздействие) могат да се развият доста бързо, и то при стартиране с малки дози (непревишаващи лечебните). Опасният механизъм се задейства буквално с първите приети количества. Това в най-голяма степен се отнася за хероина. Зависимия хероиноман може да приема дози, които биха умъртвили начинаещия. Но привикналия, вече търси наркотика не за удоволствието от него, а за да избегне нетърпимо неприятните усещания, свързани с липсата му.

Абстинетния синдром започва от 8 до 24 часа след последната доза хероин и включва болки по цялото тяло, треперене, потене, мускулни спазми, учестено дишане, загуба на апетит, безпокойство, нервност и други от този род. Найтежките симптоми отслабват след 7-10 дни, но някои неприятни усещания се запазват до няколко месеца. Приемането на свръх дози хероин води до безсъзнание и кома и може да причини смърт от спиране на дишането.

В опиума има и друго наркотично вещество – кодеин. То се използва като съставка при производството на различни лекарствени средства. Съдържанието му в опиума е незначително и затова във фармацевтичните предприятия голяма част от добивания морфин химически се превръща в кодеин. Макар сравнително слаб, този опиат продължава да фигурира в менюто на българския наркоман.

След като била изяснена химическата формула на морфина започнали интензивни опити за синтезиране на нови вещества със структури, подобни на неговата или копиращи отделни фрагменти от нея. Така се появила цяла серия болкоуспокояващи вещества със сходни фармаколкогични признаци, но с различна активност: при едни по-ниска, при други многократно по-висока в сравнение с тази на морфина. По ирония на съдбата един от най-употребяваните от наркоманите синтетични материали от морфинов тип — лидол (петидин, меперидин), на времето бил пуснат на пазара, с гаранцията че не предизвиква зависимост.Практиката скоро доказала обратното. Злоупотребява се още с промедол (тримеперидин), диконал (дипипанон), декстропропоксифен (дисталгезик).

Метадонът (фенадон, фисептон), опиат със сравнително слаба активност, се използва понякога при лечение на наркомани като временен заместител на консумирани преди това по-силни дроги. Не рядко от болнични заведения у нас се краде фентанил. По въздействие този препарат наподобява по някои отношения на хероина. Големи количества фентанил и едно негово производство – метилфентанил, се синтезират в нелегални лаборатории на тероторията на САЩ.

<u>II.Канабис (мархихуана , хашиш)</u>

Вече няколко хилядолетия милиони хора консумират различни наркотични препарати, обединени под общото название "канабис". Всички те се добиват от растение от семейството на конопа, т.нар. Индийски коноп, което може да се отглежда във всяка страна с умерен или тропически климат. През 1994г. в различни региони на България са открити нелегални насаждения на това растение между редовете на царевични ниви. Канабисът е най-многотонажната стока в нелегалния трафик на наркотици. На черния пазар той се предлага под разлини названия според мястото и начина си на получаване. Марихуаната (в САЩ) или бханг, дага, киф и т.н. (в други страни) е препарат , който се добива от листенцата, връхчетата или съцветията на растението. Ганджата е друг, по-силен наркотик и той съдържа също съцветия. Още по-високо в наркойерархията на канабиса стои хашишът.Той представлява смолата, отделена от цъфналите връхчета на конопа, и е десетина пъти по-силнодействащ от марихуаната. Има и по-мощен препарат - т.нар. хашишово масло, което всъщност е екстракт на активни съставки на растителната маса на индийския коноп. Наркотичната активност на канабиса се съдържанието определя ПОЧТИ ОПРЕМ ОТ тетрахидроканабинол. То варира между десети от процента на марихуанта до 60 % при хашишовото масло. Канабисът обикновено се пуши, често смесен с тютюн (в цигари или лули) . По-рядко се консумират през устата като добавка в храни или

напитки. По-ефективен от двата варианта е пушенето — въздействието на наркотика тогава се появява след няколко минути. Симптомите зависят от дозата и от ритуала при дрогирането , а също така и от очакванията , мотивацията и настроението на консуматора, Въздействието на "тревата" (има такъв жаргонен синоним канабиса) е доста индивидуално. В повечето случаи канабисът повишава настроението и комуникативността на консуматора , а ако се е събрала група от наркомани те стават по-склонни към търсене на взаимни удоволстивя. При някой хора обаче се появява безпокойство, депресия, загуба на ориентация за време и пространство. При по-високи дози може да се стигне дори до паника и халюцинации. Канабисът намалява възможностите на индивида да решава посложни задачи и е противопоказен особено за безопасното каране на автомобил.

Дрогата причинява умерена психична зависимост. Физическата зависимост не се появява, толерансът е много слабо изразен, а отравянето с канабис е почти невъзможно. Затова някои определят марихуаната и хашишът като меки наркотици за разлика от хероина, който е твърд наркотик.

III.Барбитурати, транквили затори

Наркотиците, предизвикващи барбитуратен тип зависимост, не са само барбарбитурати. Към тях спадат и много други сънотворни и успокояващи средства. С малки изключения всички те се произвеждат легално и могат да се купят в аптеките. Остават встрани от черния пазар, трафика и свързаните с тях екшъни, без това да ги прави по-малко опасни. Медицинската употреба на барбитуратите се обуславя на тяхното успокояващо и сънотворно действие. Проблемите с тези вещества идват при злоупотреба с тях, тогава когато поглъщаната всекидневна доза надвиши значително терапевтичната. По-често срещаните барбитурати са:

Барбитал (веронал), фенонбарбитал (луминал)

- Амобарбитал (барбамил), секобарбитал (секонал)
- Цикобарбитал (фанадорм), пентобарбитал (нембутал)
- Хексобарбитал (евипан)

За наркоманите са по интерестни препаратите с кратка и средна продължителност на действие, такива като секонал и нембутал, в сравнение с дългодейсващите от рода на фенобарбитала. Злоупотребява се още с метакволон (мотолон) и глутемид (дориден, ноксирон). Толерансът при барбитуратите настъпва бързо - за няколко дни, а продължителната употреба на завишени дози причинява силна физическа зависимост. Тя е такава, че ако пристрастения спре изведнъж гълтането на наркотика, става опсно за живота му. От друга страна, свръхдозите също са фатални - от отравяне от брабитурати умират много хора. От препаратите в тази група наркотици днес най-чести са злоупотребите с бензодиазепиновите транквилизатори: диазепам (реланиум, валиум, фалстан, седуксен), медазепам (рудотел), лоразепам (активан), рохипнол, лексотан (бромазепам) и т.н. Те са ефективни и в сравнително малки дози и то приемани през устата. Намаляват напрежението, тревогата, безсънието, а това е твърде примамливо при съвременния ни начин на живот. Доказано е, че при тях жените

посягат два пъти по-често от колкото мъжете. След дълга употрба бензодиазепините могат да причинят физическа зависимост, а психичното пристрастяване към тях е доста трудно изкоренимо.

IV.Амфетамини

По въздействието СИ върху човека тези синтетични продукти в много отношения наподобяват произвеждания от организма адреналин. Ускоряват дишането и сърдечния ритъм, повишават тонуса и настроението, маскират умората, създават, макар и привидино усещане за благополучие. Хората ги гълтат за какво ли не: срещу заспиване, при тежък умствен и физически труд, за отслабване, за повишаване на половата активност, за подобряване на спортните постижения (допинг). Всичко това крие сериозен риск за развиване на психичната зависимост. С прекратяване употрбата на тези наркротици настъпва период на депресия, консуматора се чувства силно изтощен. Така три-четири часа фарсираната бодрост могат да му костват два дни възтановяване. Попринцип анфетамините не предизвикват физическа зависимост, но развиват исключителен толеранс. Докато терапефтичните им дози са в порядъка 5-15 милиграма, някой доста напреднал наркоман може да стигне и до 700-1200 милиграма. За щастие отравянето с амфетамини са изключително редки, но натоварванията с големи количества от тях могат да се окажат фатални при наличие на сърдечно-съдово заболяване. Високите дози, особено ако се приемат инжекционно в продължение на няколко дни са в състояние да причинят дори халюцинации. Силната злоупотреба с тези препарати понякога е причина за антисоциално поведение консумиращите агресивно опасно на Амфетаминът (бензедрин, фенамин, актедрон, векамин) е главният представител на тази група стимуланти. Оказва се, че по активен е неговият оптичен изомер, наречен декседрин. Често vпотребявани. негови произвдни са:

- Метиламфетамин (метедрин, первитин)
 - Фенметризан (прелудин, седафамен) и по-слабия метилфенидат (риталин)
- Има един представител MDMA 1. И още (метилендиоксиметиламфетамин), наречено образно "екстази". В нормални дози топ действа подобно на LSD, но без да причинява халюцинации. Приет в "екстази" наподобява амфетамините. по-високи дози. Предлага се нелегално, най-често в дискотеките.

Скандално популярен в България стана друг представител на този род стимуланти — каптагон (фенетилин). Рязкото намаляване на регламентираното производство на амфетампни в развитите страни доведе до създаването на множество специализирани нелегални лаборатории за синтез на тези препарати.

<u>V.Кокаин</u>

От векове южноамериканските индианци в района на Андите дъвчат листата на вечнозеления храст кока, за да подтискат усещанията за студ, глад и умора. Веществото, което въздейства по този начин върху човека, се нарича кокаин, а неговото съдържание в растителния материал е от порядъка на 1%. Кокаинът е

мощен психостпмулатор, въведен в медицината като местно обезболяващо средство. След създаването на поредица нови ефикасни препарати от подобен род, той губи почти напълно терапевтичното си значение. За сметка на това днес е неоспоримия шлагер на нелегалния наркотрафик. И в България вече има заловени количества от скъпия "бял прах", а прогнозите сочат, че присъствието му на нашия черен пазар ще става все по-забележимо. Кокаинът обикновено се шмърка чрез малка тръбичка или директно, тъй като лесно преминава през носовите мембрани в кръвния поток. По въздействие той наподобява амфетамините. Типичен възбуждащ наркотик, кокаинът предизвиква еуфория с усещане за прилив на физически и духовни сили, което в много случаи води до опасно надценяване на собствените възможности. Всичките дози могат да причинят подозрителност, страх, халюцинации, агресивност. Наркотикът действа бързо, но и екстазът от него изчезва бързо. Това поражда желание за поемане на нова доза, а така може и ла се стигне до цяла серия. После обаче идват изчерпването, умората, безсънието и депресията. Макар и да не предизвиква физическа зависимост и изразен толеранс, кокаинът улавя здраво регулаторния консуматор в мрежата на една изключително силна зависимост. Научно изследване с маймуни показва, че и те са склонни да го употребяват многократно да самата си смърт. Едно от експерименталните животни преодоляло специалната преградка 12 800 пъти, за да си вземе наличната доза кокаин. Силният стремеж да се продължава приемането на дрогата е в състояние да направи наркоман всеки десети консуматор на кокаин. При младите този процент става много по-висок и може да достигне дори 50 на 100. След не много сложна химическа преработка кокаинът се превръща във вещество, известно сред наркоманите като крек. Малките кристали от тази форма на популярния наркотик могат да бъдат приети чрез пушене, което е по-удобно, а ефектът е по-бърз и по-онасен особено по отношение на агресивността и антисоциалното поведение.

VI. Халюциогени

Този тип наркотици, немалко на брой и доста разнообразни по химическа структура, са били използвани дълго време по ритуали на индиански племена в Америка, от шамани в Азия и "магьосници" в Европа. Днес главният представител на т.нар. халюциогени — LSD (диетиламид на лизергиновата киселина), се синтезира в нелегални лаборатории. Тъй като ефективната доза на това вещество е изключително малка (100 - 250 милиони частици от грама), то се смесва с всевъзможни други материали. Например капка от негов разтвор се нанася върху бучка захар, желатин или хартия. Напоследък някои носители на дозички от него са оформени като марки с цветни изображения на популярни герои от мултифилми или комикси. LSD се добавя и като мнкрокомпонент в различни по цвят и форма таблетки и капсулки. Така чрез поглъщане или облизване на пробичката LSD прешшава в организма. Дрогирането с халюциогени често се сравнява с "пътешествие". При LSD то започва половин-един час след поглъщането на препарата и продължава 8-12 часа, като по-силните изживявания са през първата половина на периода. Освен от дозата въздействието зависи от моментното състояние на консуматора, от мястото и от обкръжението. LSD предизвиква промени в настроението, смущения в съзнанието: цветовете започват да се възприемат като по-интензивни, формите стават подвижни и се деформират, появяват се видения при затваряне на очите. Истинските халюцинации обаче са рядкост. Има и неудачни "пътешествия", които водят до силно объркване, загуба на ориентация, възкресяване на кошмари, като може да се стигне и до паника. Толеранс към LSD се развива бързо, но и бързо изчезва. Психичната зависимост (с малки изключения) не е силна, а физическата зависимост не се появява. Общо взето халюциогените се употребяват рядко и то периодично, а не постоянно. Рисковете идват от изключително силното им въздействие върху човешката психика, водещо до неправилни оценки на ситуацията, опасни решения и нещастни случаи. От другите халюциогени популярни са: диметилтриптаминът (добива се от южноамериканските растения или се синтезира нелегално), псилоцибинът (съдържа се в някои т.нар. "магически гъби", срещащи се в израстъци на един вид кактус, растящ в Северно Мексико и Южен Тексас), буфотенинът (вещество от слузестата покривка на голяма пъпчива зелена жаба, живееща в Австралия и Америка), ергинът (наркотик от семената на вид американски билки, много близък по структура на LSD, но по-слаб). При събиране на "магически гьби" е много вероятно да се попадне на подобни на вид, но смъртно отровни екземпляри.

VII.Разтворители

Редица леснолетливи вещества с различен химически строеж имат изразено въздействие върху централната нервна система на човека. Етерът и хлороформът например се използват като упойка. Подобни на тях летливи разтворители днес са едни от най-често употребяваните наркотици. Материалите, които ги съдържат са главните дроги на най-малките търсачи на силни усещания. Може да ги срещнете навсякъде, изцапани с боя или лепило, във вид на невръстни пияници. Разтворители с наркотично действие се "шмъркат" от какво ли не: газове на запалки, спрейове, препарати за химическо чистене, горива, пълнители за някои видове пожарогасители, но преди всичко - от бои и лепила. Очевидно става дума за евтини и лесно достъпни материали, които за разлика от другите дроги не подлежат на никакъв контрол. Веществата, с които се злоупотребява са: ацетон, трихлоретилен, тетрахлорометан, бензол, ксилол и особено толуол. По въздействие летливите разтворители наподобяват до известна степен алкохола. Консуматорът им често се държи като пиян. В сравнение с алкохола обаче парите на разтворителите достигат по-бързо до мозъка. Отначало се наблюдава възбуда, слаба еуфория и веселост; после замъгляване на съзнанието, загуба на ориентация, нарушена координация на движенията. Ефектите на летливите наркотици идват бързо, но и скоро отшумяват. Затова инхалирането с тях се прави многократно, в серия от няколко сеанса. При поемане на солидни дози някои от тези вещества, могат да се проявят като халюциогени и да причинят значителна загуба на самоконтрол. Особено опасно е завирането на главата в полиетиленова торбичка с поставени вътре материали за шмъркане, защото при замайването от високата концентрация на парите може да се стигне до задушаване. Директното впръскване на аерозол в устата е в състояние да замрази и запуши дихателните пътища и също да доведе до смърт. Летливите наркотици могат да предизвикат психична зависимост, някои (като толуола) водят до толеранс, но физическа зависимост от рода на тази при алкохола, барбитуратите и хероина не се наблюдава. Амобарбитал (барбамил), секобарбитал (секонал)

- Цикобарбитал (фанадорм), пентобарбитал (нембутал)
- Хексобарбитал (евипан)

За наркоманите са по интерестни препаратите с кратка и средна продължителност на действие, такива като секонал и нембутал, в сравнение с дългодейсващите от рода на фенобарбитала. Злоупотребява се още с метакволон (мотолон) и глутемид (дориден, ноксирон). Толерансът при барбитуратите настъпва бързо - за няколко дни, а продължителната употреба на завишени дози причинява силна физическа зависимост. Тя е такава, че ако пристрастения спре изведнъж гълтането на наркотика, става опсно за живота му. От друга страна, свръхдозите също са фатални - от отравяне от брабитурати умират много хора. От препаратите в тази група наркотици днес най-чести са злоупотребите с бензодиазепиновите транквилизатори: диазепам (реланиум, валиум, фалстан, медазепам (рудотел), лоразепам (активан), рохипнол, (бромазепам) и т.н. Те са ефективни и в сравнително малки дози и то приемани през устата. Намаляват напрежението, тревогата, безсънието, а това е твърде примамливо при съвременния ни начин на живот. Доказано е, че при тях жените по-често от колкото мъжете. два пъти След дълга употрба бензодиазепините могат да причинят физическа зависимост, а психичното пристрастяване към тях е доста трудно изкоренимо.

III.Амфетамини

По въздействието СИ върху човека тези синтетични продукти в много отношения наподобяват произвеждания от организма адреналин. Ускоряват дишането и сърдечния ритъм, повишават тонуса и настроението, маскират умората, създават, макар и привидино усещане за благополучие. Хората ги гълтат за какво ли не: срещу заспиване, при тежък умствен и физически труд, за отслабване, за повишаване на половата активност, за подобряване на спортните постижения (допинг). Всичко това крие сериозен риск за развиване на психичната зависимост. С прекратяване употрбата на тези наркротици настъпва период на депресия, консуматора се чувства силно изтощен. Така три-четири часа фарсираната бодрост могат да му костват два дни възтановяване. Попринцип анфетамините не предизвикват физическа зависимост, но развиват исключителен толеранс. Докато терапефтичните им дози са в порядъка 5-15 милиграма, някой доста напреднал наркоман може да стигне и до 700-1200 милиграма. За щастие отравянето с амфетамини са изключително редки, но натоварванията с големи количества от тях могат да се окажат фатални при наличие на сърдечно-съдово заболяване. Високите дози, особено ако се приемат инжекционно в продължение на няколко дни са в състояние да причинят дори халюцинации. Силната злоупотреба с тези препарати понякога е причина за опасно антисоциално поведение на консумиращите Амфетаминът (бензедрин, фенамин, актедрон, векамин) е главният представител на тази група стимуланти. Оказва се, че по активен е неговият оптичен изомер, наречен декседрин. Често употребявани негови произвдни са:

- Метиламфетамин (метедрин, первитин)
 - Фенметризан (прелудин, седафамен) и по-слабия метилфенидат (риталин)
- 1. Има и още един представител MDMA (метилендиоксиметиламфетамин), наречено образно "екстази". В нормални дози топ действа подобно на LSD, но без да причинява халюцинации. Приет в по-високи дози. "екстази" наподобява амфетамините. Предлага се нелегално, най-често в дискотеките.

Скандално популярен в България стана друг представител на този род стимуланти — каптагон (фенетилин). Рязкото намаляване на регламентираното производство на амфетампни в развитите страни доведе до създаването на множество специализирани нелегални лаборатории за синтез на тези препарати.

IV.Кокаин

От векове южноамериканските индианци в района на Андите дъвчат листата на вечнозеления храст кока, за да подтискат усещанията за студ, глад и умора. Веществото, което въздейства по този начин върху човека, се нарича кокаин, а неговото съдържание в растителния материал е от порядъка на 1%. Кокаинът е мощен психостпмулатор, въведен в медицината като местно обезболяващо средство. След създаването на поредица нови ефикасни препарати от подобен род, той губи почти напълно терапевтичното си значение. За сметка на това днес е неоспоримия шлагер на нелегалния наркотрафик. И в България вече има заловени количества от скъпия "бял прах", а прогнозите сочат, че присъствието му на нашия черен пазар ще става все по-забележимо. Кокаинът обикновено се шмърка чрез малка тръбичка или директно, тъй като лесно преминава през носовите мембрани в кръвния поток. По въздействие той наподобява амфетамините. Типичен възбуждащ наркотик, кокаинът предизвиква еуфория с усещане за прилив на физически и духовни сили, което в много случаи води до опасно надценяване на собствените възможности. Всичките дози могат да причинят подозрителност, страх, халюцинации, агресивност. Наркотикът действа бързо, но и екстазът от него изчезва бързо. Това поражда желание за поемане на нова доза, а така може и ла се стигне до цяла серия. После обаче идват изчерпването, умората, безсънието и депресията. Макар и да не предизвиква физическа зависимост и изразен толеранс, кокаинът улавя здраво регулаторния консуматор в мрежата на една изключително силна зависимост. Научно изследване с маймуни показва, че и те са склонни да го употребяват многократно да самата си смърт. Едно от експерименталните животни преодоляло специалната преградка 12 800 пъти, за да си вземе наличната доза кокаин. Силният стремеж да се продължава приемането на дрогата е в състояние да направи наркоман всеки десети консуматор на кокаин. При младите този процент става много по-висок и може да достигне дори 50 на 100. След не много сложна химическа преработка кокаинът се превръща във вещество, известно сред наркоманите като крек. Малките кристали от тази форма на популярния наркотик могат да бъдат приети чрез пушене, което е по-удобно, а ефектът е по-бърз и по-онасен особено по отношение на агресивността и антисоциалното поведение.

V.Халюциогени

Този тип наркотици, немалко на брой и доста разнообразни по химическа структура, са били използвани дълго време по ритуали на индиански племена в Америка, от шамани в Азия и "магьосници" в Европа. Днес главният представител на т.нар. халюциогени — LSD (диетиламид на лизергиновата киселина), се синтезира в нелегални лаборатории. Тъй като ефективната доза на това вещество е изключително малка (100 - 250 милиони частици от грама), то се смесва с всевъзможни други материали. Например капка от негов разтвор се нанася върху бучка захар, желатин или хартия. Напоследък някои носители на дозички от него са оформени като марки с цветни изображения на популярни герои от мултифилми или комикси. LSD се добавя и като мнкрокомпонент в различни по цвят и форма таблетки и капсулки. Така чрез поглъщане или облизване на пробичката LSD прешшава в организма. Дрогирането с халюциогени често се сравнява с "пътешествие". При LSD то започва половин-един час след поглъщането на препарата и продължава 8-12 часа, като по-силните изживявания са през първата половина на периода. Освен от дозата въздействието зависи от моментното състояние на консуматора, от мястото и от обкръжението. LSD предизвиква промени в настроението, смущения в съзнанието: цветовете започват да се възприемат като по-интензивни, формите стават подвижни и се деформират, появяват се видения при затваряне на очите. Истинските халюцинации обаче са рядкост. Има и неудачни "пътешествия", които водят до силно объркване, загуба на ориентация, възкресяване на кошмари, като може да се стигне и до паника. Толеранс към LSD се развива бързо, но и бързо изчезва. Психичната зависимост (с малки изключения) не е силна, а физическата зависимост не се появява. Общо взето халюциогените се употребяват рядко и то периодично, а не постоянно. Рисковете идват от изключително силното им въздействие върху човешката психика, водещо до неправилни оценки на ситуацията, опасни решения и нещастни случаи. От другите халюциогени популярни са: диметилтриптаминът (добива се от южноамериканските растения или се синтезира нелегално), псилоцибинът (съдържа се в някои т.нар. "магически гъби", срещащи се в израстъци на един вид кактус, растящ в Северно Мексико и Южен Тексас), буфотенинът (вещество от слузестата покривка на голяма пъпчива зелена жаба, живееща в Австралия и Америка), ергинът (наркотик от семената на вид американски билки, много близък по структура на LSD, но по-слаб). При събиране на "магически гьби" е много вероятно да се попадне на подобни на вид, но смъртно отровни екземпляри.

<u>VI.Разтворители</u>

Редица леснолетливи вещества с различен химически строеж имат изразено въздействие върху централната нервна система на човека. Етерът и хлороформът например се използват като упойка. Подобни на тях летливи разтворители днес са едни от най-често употребяваните наркотици. Материалите, които ги съдържат са главните дроги на най-малките търсачи на силни усещания. Може да ги срещнете навсякъде, изцапани с боя или лепило, във вид на невръстни пияници. Разтворители с наркотично действие се "шмъркат" от какво ли не: газове на запалки, спрейове, препарати за химическо чистене, горива, пълнители за някои видове пожарогасители, но преди всичко - от бои и лепила. Очевидно става дума за евтини и лесно достъпни материали, които за разлика от другите дроги не подлежат на никакъв контрол. Веществата, с които се злоупотребява са: ацетон,

трихлоретилен, тетрахлорометан, бензол, ксилол и особено въздействие летливите разтворители наподобяват до известна степен алкохола. Консуматорът им често се държи като пиян. В сравнение с алкохола обаче парите на разтворителите достигат по-бързо до мозъка. Отначало се наблюдава възбуда, слаба еуфория и веселост; после — замъгляване на съзнанието, загуба на ориентация, нарушена координация на движенията. Ефектите на летливите наркотици идват бързо, но и скоро отшумяват. Затова инхалирането с тях се прави многократно, в серия от няколко сеанса. При поемане на солидни дози някои от тези вещества, могат да се проявят като халюциогени и да причинят значителна загуба на самоконтрол. Особено опасно е завирането на главата в полиетиленова торбичка с поставени вътре материали за шмъркане, защото при замайването от високата концентрация на парите може да се стигне до задушаване. Директното впръскване на аерозол в устата е в състояние да замрази и запуши дихателните пътища и също да доведе до смърт. Летливите наркотици могат да предизвикат психична зависимост, някои (като толуола) водят до толеранс, но физическа зависимост от рода на тази при алкохола, барбитуратите и хероина не се наблюдава.