

## ***Функциональные производные углеводов***

При замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов, называемых функциональными группами, получают производные углеводов: галогенопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д. Введение той или иной функциональной группы в состав соединения, как правило, коренным образом изменяет его свойства. Например, введение карбоксигруппы - COOH приводит к появлению кислотных свойств у органических соединений.

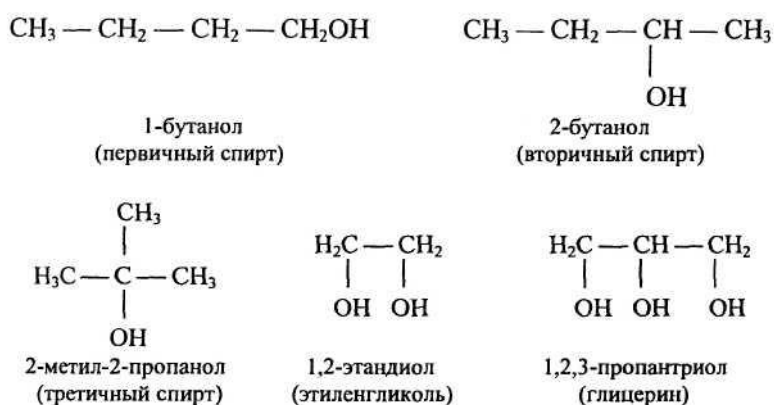
***1. Галогенопроизводные углеводов.*** Формулу галогенопроизводного углеводорода можно представить в виде  $RHal_n$  (где Hal — галоген,  $n$  - число атомов галогена). Вследствие полярности связи галоген - углерод галоген относительно легко замещается на другие атомы, или функциональные группы, поэтому галогенопроизводные углеводов широко используются в органическом синтезе. Галогенопроизводные углеводов широко применяются в технике. Так, многие из них (дихлорметан -  $CH_2Cl_2$ , тетрахлорметан -  $CCl_4$ , дихлорэтан -  $C_2H_4Cl_2$  и др.) используются как растворители.

Вследствие высокой теплоты испарения, негорючести, нетоксичности и химической инертности фтороуглероды и смешанные галогенопроизводные нашли применение в качестве рабочих тел в холодильных устройствах - хладонов (фреонов), например  $CF_2Cl_2$  (хладон 12),  $CF_2ClBr$  (хладон 12B1),  $CHF_2Cl$  (хладон 22),  $C_2H_4Cl_2$  (хладон 114). Хладоны также используются при тушении пожаров. В связи с массовым применением хладонов (фреонов) возникла проблема предотвращения их вредного влияния на окружающую среду, поскольку при испарении хладонов происходит их накопление в верхних слоях атмосферы, разложение и взаимодействие галогенов с озоновым слоем. На международном уровне принято решение о постепенном уменьшении применения хлоросодержащих фреонов и замене их фтороуглеродами. Галогенопроизводные непредельных углеводов, например  $CH_2 = CHCl$  и

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ , служат исходными мономерами для получения ценных полимеров (поливинилхлорида, фторопласта).

С 40-х по 70-е годы для борьбы с вредителями сельского хозяйства и переносчиками болезней широко использовался ДДТ - дихлордифенилтрихлорэтан  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ . Он спас от смерти миллионы людей благодаря резкому сокращению популяции малярийного комара и мухи цеце и других переносчиков опасных болезней, позволил резко увеличить урожай растений. Однако бесконтрольное массовое применение этого препарата привело к глобальному загрязнению окружающей среды очень стойким токсичным веществом. В 70-х годах ДДТ был запрещен.

**2. Спирты, фенолы и простые эфиры.** Спирты - это производные углеводов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы. В зависимости от углеводов, спирты подразделяются на предельные и непредельные, по числу гидроксидных групп в соединении различают одноатомные и многоатомные спирты. Названия спиртов получают добавлением суффикса *-ол* к названию углеводорода (или *диол*, *-триол* и т.д. в случае многоатомных спиртов), а также указанием номера атома углерода, у которого расположена гидроксидная группа, например:



Из-за полярности связи кислород - водород молекулы спиртов полярны. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, но по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале влияние гидроксидной группы на свойства

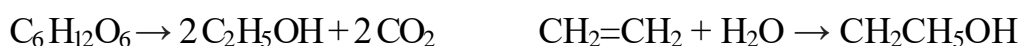
уменьшается и растворимость спиртов в воде понижается. Молекулы спиртов ассоциированы из-за образования водородных связей между ними, поэтому температуры их кипения выше температур кипения соответствующих углеводов. Спирты - очень слабые электролиты.

Простейшим из предельных спиртов является метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ , который получают из оксида углерода и водорода (синтез-газа) под давлением при повышенной температуре в присутствии катализатора:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

Метанол используется для получения формальдегида, уксусной кислоты, метиламинов и других соединений.

Учитывая относительную простоту синтеза метанола, возможность получения исходных реагентов из угля, некоторые ученые предполагают, что метанол в будущем найдет более широкое применение в технике, в том числе в транспортной энергетике. Смесь метанола и бензина может быть эффективно использована в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, из метанола можно получить бензин, применяя в качестве катализаторов некоторые алюмосиликаты. Недостатком метанола является его высокая токсичность (ПДК в воздухе  $0,5 \text{ мг/м}^3$ ).

Этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  получают брожением углеводов (сахара или крахмала). Исходным сырьем в этом случае служат либо пищевые продукты, либо целлюлоза, которую гидролизом превращают в глюкозу. В последние годы все более широкое применение получает метод каталитической гидратации этилена:

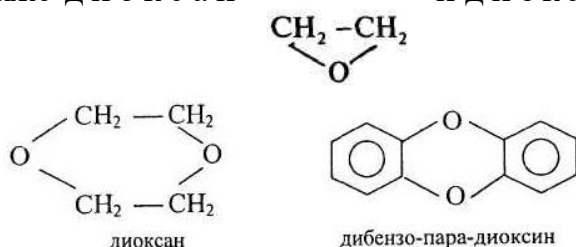


Использование метода гидролиза целлюлозы и гидратации этилена позволяет экономить пищевое сырье. Хотя этанол - один из наименее токсичных спиртов, однако из-за него гибнет значительно больше людей, чем из-за любого другого химического вещества.

При замещении водорода ароматического кольца на гидроксидную группу образуется фенол. Под влиянием бензольного кольца полярность связи кислород - водород возрастает, поэтому фенолы диссоциируют в

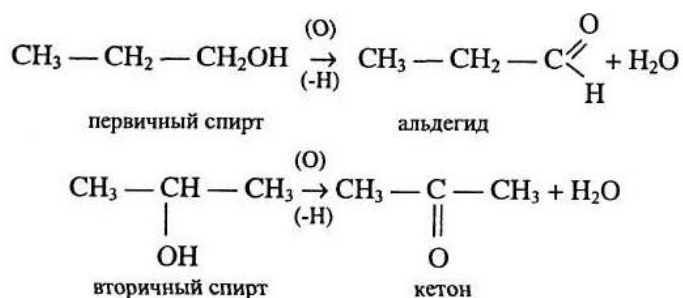
большей степени, чем спирты, и проявляют кислотные свойства. Атом водорода в гидроксидной группе фенола может быть замещен на катион металла под воздействием основания. Фенол широко используется в промышленности, в частности, служит сырьем для получения фенолоформальдегидных полимеров. Фенолы и их производные весьма токсичны. Например, ПДК  $C_6H_5OH$  в воздухе составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup>.

При замещении водорода спиртов или фенолов на углеводородный радикал получают простые эфиры, например  $C_2H_5OC_6H_5$  или  $C_6H_5OC_6H_5$ . К эфирам можно отнести и оксид этилена, который используется для получения полимеров, а также других эфиров. Простыми эфирами являются также диоксан и диоксин.



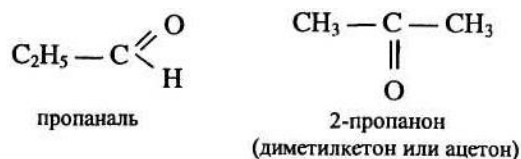
Галогенопроизводные диоксинов являются сильнейшими ядами. В настоящее время к диоксинам относят большое число соединений, включая полихлор- и бромсодержащие дибензодиоксины и дибензофураны. Наиболее токсичен из них 2,3,7,8-тетрахлорбензо-пара-диоксин. Предельно допустимая суточная норма диоксина в разных странах составляет  $10^{-14}$ -  $10^{-11}$  г на килограмм живого веса человека. Диоксин поступает в воздух от предприятий металлургических, деревообрабатывающих и целлюлозно-бумажных отраслей промышленности, мусоросжигающих печей, тепловых электростанций, автомобилей. Выделяется он в воздух и при сжигании осенью листьев, с табачным дымом, при пожарах. Он образуется всюду, где хлор или бром взаимодействует с активным углеродом в кислородной среде, особенно при повышении температуры.

**3. Альдегиды и кетоны.** При окислении и каталитическом дегидрировании спиртов можно получить альдегиды и кетоны - соединения, содержащие карбонильную группу -  $>C = O$ :



Как видно, при окислении или дегидрировании первичного спирта получается альдегид, вторичного спирта - кетон. Атом углерода карбонильной группы альдегидов связан с одним атомом водорода и с одним атомом углерода (радикалом). Атом углерода карбонильной группы кетонов связан с двумя атомами углерода (с двумя радикалами).

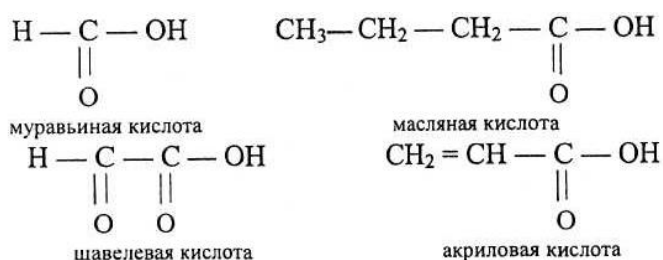
Названия альдегидов и кетонов производят от названий углеводородов, прибавляя суффиксы *-аль* в случае альдегида и *-он* в случае кетона, например:



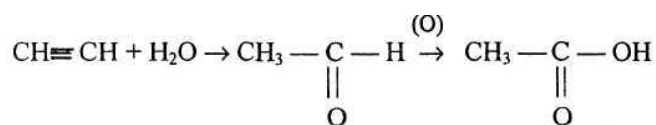
Связь кислород-углерод карбонильной группы альдегидов сильно поляризована, поэтому альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью, они являются хорошими восстановителями, легко вступают в реакции замещения, присоединения, конденсации и полимеризации. Простейший альдегид - метаналь (формальдегид или муравьиный альдегид) склонен к самопроизвольной полимеризации. Его применяют для получения фенолформальдегидных смол и полиформальдегида.

**4. Карбоновые кислоты.** У карбоновых кислот функциональной является карбоксидная группа - COOH. В зависимости от числа карбоксидных групп в молекуле кислоты их подразделяют на одно-, двух- и многоосновные, а в зависимости от радикала, связанного с карбоксидной группой, - на алифатические (предельные и непредельные), ароматические, алициклические и гетероциклические. По систематической номенклатуре названия кислот производят от названия углеводорода, добавляя окончание -

овая и слово кислота, например бутановая кислота  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Часто применяют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например:



Кислоты обычно получают окислением альдегидов. Например, при гидратации ацетилена с последующим окислением образующегося ацетальдегида получают уксусную кислоту:



Недавно был предложен способ получения уксусной кислоты, основанный на реакции метанола с монооксидом углерода в присутствии родиевого катализатора.

Кислотные свойства карбоксидной группы обусловлены отщеплением протона при электролитической диссоциации кислот. Все карбоновые кислоты - слабые электролиты и в химическом отношении ведут себя подобно неорганическим слабым кислотам. Они взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли.

При замещении гидроксидной группы кислот на аминогруппу -  $\text{NH}_2$  образуются амиды кислот. Со спиртами кислоты образуют сложные эфиры. Карбоновые кислоты широко применяются в технике. Некоторые из них являются исходными соединениями для получения волокон, пленок и лаков. Например, терефталевая кислота используется для получения лавсана и терилена, адипиновая кислота  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  - нейлона, акриловая кислота - органического стекла.