“Важнейшие промышленные синтезы на основе углеводородного сырья”.

***ПЛАН РЕФЕРАТА:***

1.Народнохозяйственное значение.

2.Синтез мономеров.

3.Вулканизация натурального каучука.

4.Резина, её применение в промышленных товарах.

5.Виды резины и их применение.

6.Способ получения синтетического каучука по методу Лебедева.

7.Получение синтетического каучука.

8.Биосинтез белков.

9.Синтетические волокна.

10.Новые пути синтеза мономеров.

11.Используемая литература.

***1.Народнохозяйственное значение углеводородов.***

Углерод определяется тем, что свыше 90 % всех первичных источников потребляемой в мире энергии приходится на органическое *топливо,* главенствующая роль которого сохранится и на ближайшие десятилетия, несмотря на интенсивное развитие ядерной энергетики. Только около 10% добываемого топлива используется в качестве сырья для *основного органического синтеза* и *нефтехимического синтеза,* для получения *пластичных масс* и др.

Так уж повелось исторически, что химическими продуктами считаются либо индивидуальные вещества, либо смеси строго фиксированного состава с определенными свойствами. Такие продукты, в том числе из нефтяного и газового сырья, получают при помощи органического синтеза. А уж из них можно приготовить все, что угодно: шины, ткани, даже некоторые продукты питания.

## 2.Синтез мономеров.

В конце 20-х — начале 30-х годов, когда налаживалось промышленное производство каучука, было более или менее ясно, как получать каучук из дивинила или изопрена, однако задача создания экономичного способа синтеза этих мономеров оставалась нерешенной. Требовалась большая предварительная работа по изысканию методов выделения изопентана из продуктов нефтепереработки и каталитической дегидрогенизации его с удовлетворительными выходами изопрена.

Что же касается дивинила, то с ним дело обстояло проще. Тщательные и разносторонние исследования по каталитическому превращению спиртов, осуществленные в начале текущего столетия В. Н. Ипатьевым, указывали на принципиальную возможность его получения непосредственно из этилового спирта. Эту возможность претворил в жизнь в 1928 г. С. В. Лебедев, работы которого явились крупным вкладом в мировую науку. Предложенный Лебедевым метод синтеза дивинила превосходит не только ранее разработанные, но и те, которые появились позже и использовались в промышленности других стран.

Наряду с синтезом дивинила из спирта уже с 30-х годов проводились систематические исследования, направленные на то, чтобы разработать промышленные методы получения дивинила и изопрена непосредственно из нефтяного сырья. Целый ряд работ был посвящен изучению кинетики и термодинамической стороны процессов:

C4H10 C4H8 C4H6

а также подбору катализирующих систем. К ним относились, в частности, исследования А. А. Баландина и сотрудников, выполненные в Институте органической химии АН СССР, работы Г. Д. Любарского, М. Я. Кагана и С. Я. Пшежецкого в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. В результате, уже в 40-х годах удалось найти условия и катализаторы реакций дегидрогенизации бутиленов в дивинил (с выходом, близким к термодинамически возможному — 37 % на пропущенный олефин) и бутана в бутилен.

Систематические работы по дегидрогенизации пентанов и пентенов в изопрен начались лишь с 50-х годов. В них вместе со своими сотрудниками приняли участие Б. А. Казанский,

Н. И. Шуйкин, Ю. Г. Мамедалиев и ряд других исследователей. Были достигнуты выходы изопрена свыше 30% на пропущенные исходные углеводороды. Изучая дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей, А. А. Баландин нашел условия, при которых изопрен получается с выходом 38% на исходный изопентан и около 90% на прореагировавшую смесь.

Проблема поиска промышленных методов получения мономеров стояла не только перед исследователями, занятыми синтезом каучука, но и, по существу, являлась ключевой при синтезе полимеров на основе производных акриловой кислоты и самых различных виниловых эфиров.

Немалая заслуга в решении этой проблемы принадлежит А. Е. Фаворскому и его школе. Так, в 30-х годах А. Е. Фаворский и И.Н.Назаров разработали метод синтеза винилэтинилкарбинолов, на основе которых Назаров затем получил разнообразные полимеры, нашедшие широкое применение в машиностроении, электротехнике, деревообделочной промышленности и т. д. в качестве склеивающих веществ.

Синтез мономеров имел решающее значение и при получении всевозможных элементоорганических высокомолекулярных соединений. В этом направлении в СССР было проведено особенно много важных исследований.

В 1935—1939 гг. ученые, прежде всего К. А. Андрианов и его сотрудники, нашли удобные методы синтеза эфиров ортокремневой кислоты и их производных, а также целого ряда других простейших кремнийорганических соединений и, показав исключительную склонность этих веществ к полимеризации и поликонденсации, проложили первые пути к синтезу обширного класса новых полимеров — полиорганосилоксанов.

## 3.Вулканизация натурального каучука.

Натуральные и синтетические каучуки используются преимущественно в виде резины, так как она обладает значительно более высокой прочностью, эластичность и рядом других ценных свойств. Для получения резины каучук вулканизируют. Многие учёные работали над вулканизацией каучука.

В 1832 году немецкий химик Людерсфорд впервые обнаружил, что каучук можно сделать твёрдым после обработки его раствором серы в скипидаре.

Американский торговец скобяными товарами Чарльз Гудьир был одним из неудачливых предпринимателей, который всю жизнь гнался за богатством. Чарльз Гудьир увлёкся резиновым делом и, оставаясь порой без гроша, настойчиво искал способ улучшить качество резиновых изделий. Гудьир открыл способ получения не липкой прочной и упругой резины путём смешения каучука с серой и нагревания.

В 1843 году Гэнкок независимо от Гудьира так же нашёл способ вулканизировать каучук погружением его в расплавленную серу, а несколько позднее Паркс открыл возможность получения резины обработкой каучука раствором полухлористой серы (холодная вулканизация).

Англичанин Роберт Вильям Томсон, который в 1846 году изобрёл «патентованные воздушные колеса» и ирландский ветеринар Джон Бойд Денлоб, натянувший каучуковую трубку на колесо велосипеда своего маленького сына, не подозревали, что этим положили начало применению каучука в шинной промышленности.

Современная технология резинового производства осуществляется по следующим этапам:

1. изготовление полуфабрикатов: а) развеска каучуков и ингредиентов; б) пластикация каучука; в) прорезинивание тканей, каландрирование, шприцевание; г) раскрой прорезиненных тканей и резиновых листов, сборка изделий из полуфабрикатов.
2. Вулканизация, после которой из сырых резиновых смесей получают готовые резиновые изделия.

Из смеси каучука с серой, наполнителями (особенно важным наполнителем служит сажа) и другими веществами формуют нужные изделия и подвергают их нагреванию. При этих условиях атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука по месту некоторых двойных связей и собою как бы «сшивают» их друг с другом. В результате образуется гигантская молекула, имеющая три измерения в пространстве – как бы длину, ширину и толщину. Полимер приобрёл пространственную структуру.

|

CH3 S H CH3 H

\ | / \ /

C - C C=C

/ \ \ / \

…-CH2 SCH2 - CH2 CH2-…

|

CH3 S H CH3 H

\ / / \ /

C - C C=C

/ |\ / \

…-CH2 SCH2-CH2 CH2-…

|

CH3 H CH3 H

\ / \ /

C=C C=C

/ \ / \

…-CH2 CH2-CH2 CH2-… t

+ nS

CH3 H CH3 H

\ / \ /

C=C C=C

/ \ / \

…-CH2 CH2-CH2 CH2-…

Такой каучук (резина) будет, конечно, прочнее не вулканизированного. Меняется и растворимость полимера: каучук, хотя и медленно, растворяется в бензине, резина лишь набухает в нём. Если к каучуку добавить больше серы, чем нужно для образования резины, то при вулканизации линейные молекулы окажутся «сшитыми» в очень многих местах и материал утратит эластичность, станет твёрдым – получится эбонит. До появления современных пластмасс эбонит считался одним из лучших изоляторов.

Ускорители вулканизации – улучшают свойства вулканизаторов, сокращают время вулканизации и расход основного сырья, препятствует перевулканизации. В качестве ускорителей используется неорганические соединения (оксид магния MgO, оксид свинца PbO и другие) и органические: дитиокарбаматы (производные дитиокарбаминовой кислоты), тиурамы (производные диметиламина), ксантогенаты (соли ксантогеновой кислоты) и другие.

Активаторы ускорителей вулканизации облегчают реакции взаимодействия всех компонентов резиновой смеси. В основном в качестве активаторов применяют оксид цинка.

Антиокислители (стабилизаторы, противостарители) вводят в резиновую смесь для предупреждения «старения» каучука.

Наполнители – повышают физико-механические свойства резин: прочность, износостойкость, сопротивление истиранию. Они так же способствуют увеличению объёма исходного сырья, а следовательно, сокращают расход каучука и снижают стоимость резины. К наполнителям относятся различные типы саж (технический углерод), минеральные вещества (мел CaCO3, BaSO4, гипс CaO\*2H2O, тальк 3MgO\*4SiO2\*2H2O, оксид кремния SiO2).

Пластификаторы (мягчители) – вещества, которые улучшают технологические свойства резины, облегчают её обработку (понижают вязкость системы), обеспечивают возможность увеличения содержания наполнителей. Введение пластификаторов повышают динамическую выносливость резины, сопротивление «стиранию». В качестве пластификаторов используются продукты переработки нефти (мазут, гудрон, парафины), вещества растительного происхождения (канифоль), жирные кислоты (стеариновая, олеиновая) и другие.

Прочность и нерастворимость резины в органических растворителях связаны с её строением. Свойства резины определяются и типом исходного сырья. Например, резина из натурального каучука характеризуется хорошей эластичностью, маслостойкостью, износостойкостью, в то же время мало устойчива к агрессивным средам; резина из каучука СКД имеет даже более высокую износостойкость, чем из НК. Бутадиенстирольный каучук СКС способствует повышению износостойкости. Изопреновый каучук СКИ определяет эластичность и прочность резины на растяжение, а хлоропреновый – стойкость её к действию кислорода.

В России первое крупное предприятие резиновой промышленности было основано в Петербурге в 1860 году, впоследствии названное «Треугольником» (с 1922 года «Красный треугольник»). За ним были основаны и другие русские заводы резиновых изделий: «Каучук» и «Богатырь» в Москве, «Проводник» в Риге и другие.

Быстро стали множиться по всему миру заводы и фабрики бытовых резиновых изделий, сильно возрос спрос на каучук в связи с развитием транспорта, особенно в автомобильной промышленности.

## 4.Резина, её применение в промышленных товарах.

Каучук имеет огромное народнохозяйственное значение. Чаще всего его используют не в чистом виде, а в виде резины. Резиновые изделия применяют в технике для изоляции проводов, изготовления различных шин, в военной промышленности, в производстве промышленных товаров: обуви, искусственной кожи, прорезиненной одежды, медицинских изделий …

Резина – высокоэластичное, прочное соединение, но менее пластичное, чем каучук. Она представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы (каучука) и различных добавок.

Наиболее крупными потребителями резиновых технических изделий являются автомобильная промышленность и сельскохозяйственное машиностроение. Степень насыщенности резиновыми изделиями – один из основных признаков совершенства, надёжности и комфортабельности массовых видов машиностроительной продукции. В составе механизмов и агрегатов современных автомобиля и трактора имеются сотни наименований и до тысячи штук резиновых деталей, причём одновременно с увеличением производства машин возрастает их резиноёмкость. Я остановлюсь на обувных товарах, выпускаемых на основе резины.

Обувные резины – это обширная группа искусственных материалов для низа обуви. Процесс производства этих резин состоит из следующих операций:

1. Подготовка материалов включает сушку, измельчение и просеивание исходных материалов, а также проверку их качества. Каучук распаривают, измельчают, перетирают. В результате повышается пластичность каучука и однородность резиновой смеси.
2. Приготовление резиновой смеси состоит в смешивании всех компонентов наполнителей, вулканизирующих веществ, ускорителей вулканизации, активаторов, мягчителей, противостарителей, красителей и других. Сначала к каучуку добавляют мягчители, а в последнюю очередь вулканизирующие вещества и порообразователи. Для предания полученной резиновой смеси формы плоских листов производят её листование на вальцах.
3. Каландрирование (формование) – метод производства сырых резиновых заготовок в виде непрерывной ленты нужной толщины и ширины. каландрирование улучшает физико-химические свойства резиновой смеси, от него зависит расход резиновых смесей и качество изделий.
4. Штампование резиновых заготовок для получения отдельных деталей обуви, производят на штампах-прессах специальными резаками.
5. Вулканизация – завершающая операция производства резины.

Резину выпускают в виде пластин, штампованных и формованных деталей: подошв, каблуков, подошв с каблуками и другое.

***5.Виды резины и их применение***.

В зависимости от структуры резину делят на непористую (монолитную) и пористую.

а) Непористую резину изготовляют на основе бутадиенового каучука. Она отличается высоким содержанием истиранию. Срок износа подошвенной резины в 2-3 раза превышает срок износа подошвенной кожи. Предел прочности резины при растяжении меньше, чем натуральной кожи, но относительное удлинение при разрыве во много раз превышает удлинение натуральной подошвенной кожи. Резина не пропускает воду и практически в ней не набухает.

Резина уступает коже по морозостойкости и теплопроводности, что снижает теплозащитные свойства обуви. И наконец, резина является абсолютно воздухо- и паронепроницаемой. Непористая резина бывает подошвенная, кожеподобная, и транспарентная.

Обычную непористую резину применяют для изготовления формованных подошв, накладок, каблуков, полукаблуков, набоек и других деталей низа обуви.

б) Пористые резины применяют в качестве подошв и платформ для весенне-осенней и зимней обуви.

в) Кожеподобная резина – это резина для низа обуви, изготовленная на основе каучука с высоким содержанием стирола (до 85%). Повышенное содержание стирола придаёт резинам твёрдость, вследствие чего возможно снижение их толщины до 2,5-4,0 мм при сохранении хороших защитных функций.

Эксплуатационные свойства кожеподобной резины сходна с натуральной кожей. Она обладает высокой твёрдостью и пластичностью, что позволяет создавать след обуви любой формы. Кожеподобная резина хорошо окрашивается при отделки обуви. Она имеет высокую износостойкость благодаря хорошему сопротивлению истиранию и устойчивости к мноократным изгибам. Срок носки обуви с подошвой из кожеподобной резины составляет 179-252 дня при отсутствии выкрошивания в носовой части.

Недостатком этой резины являются невысокие гигиенические свойства: высокая теплопроводность и отсутствие гигроскопичности и воздухонепроницаемости.

Кожеподобную резину выпускают трёх разновидностей: непористой структуры с плотностью 1,28 г/см3, пористой структуры, имеющую плотность 0,8-0,95 г/см3, и пористой структуры с волокнистым наполнителем, плотность которых не выше 1,15 г/см3. Пористые резины с волокнистыми наполнителями называются «кожволон». Эти резины по внешнему виду сходны с натуральной кожей. Благодаря волокнистому наполнителю повышаются их теплозащитные свойства, они отличаются лёгкостью, эластичностью, хорошим внешним видом. Кожеподобные резины применяют в качестве подошвы и каблука при изготовлении летней и весенне-осенней обуви клеевого метода крепления.

г) Транспарентная резина – это полупрозрачный материал с высоким содержанием натурального каучука. Отличается высоким сопротивлением истиранию и твёрдостью, по износостойкости превосходит все виды резин. Транспарентные резины выпускают в виде формованных подошв (вместе с каблуками), с глубоким рифлением на ходовой стороне.

Разновидостью транспорентной резины является стиронип, содержащий большее количество каучука. Сопротивление многократному изгибу у стиранипа в три с лишним раза выше, чем у обычных непористых резин. Стиронип применяется при изготовлении обуви клеевого метода крепления.

Резина пористой структуры имеет замкнутые поры, объём которых в зависимости от вида резины колеблется от 20 до 80 % её общего объёма. Эти резины имеют ряд преимуществ по сравнению с непористыми резинами: повышенные мягкость, гибкость, высокие амортизационные свойства, упругость.

Недостатком пористых резин является способность давать усадку, а также выкрошиваться в носочной части при ударах. Для повышения твёрдости пористых резин в их состав вводят полистирольные смолы.

В настоящее время освоено производство новых видов пористых резин: порокрепа и вулканита. Порокреп отличается красивым цветом, эластичностью, повышенной прочностью. Вулканит – пористая резина с волокнистыми наполнителями, обладающая высокой износостойкостью, хорошей теплозащитностью. Пористые резины применяют в качестве подошв для весенне-осенней и зимней обуви

## 6.Способ получения синтетического каучука по методу Лебедева.

Одно дерево бразильской гевеи в среднем, до недавнего времени, было способно давать лишь 2-3 кг каучука в год; годовая производительность одного гектара гевеи до второй Мировой войны составляла 300-400 кг технического каучука. Такие объёмы натурального каучука не удовлетворяли растущие потребности промышленности. Поэтому возникла необходимость получить синтетический каучук. Замена натурального каучука синтетическим даёт огромную экономию труда.

Современная, всё развивающаяся и усложняющаяся техника требует каучуки хорошие и разные; каучуки, которые не растворялись бы в маслах и бензине, выдерживали высокую и низкую температуру, были бы стойки к действию окислителей и различных агрессивных сред.

Такие свойства могут лишь синтетические каучуки. многие учёные работали над проблемой получения синтетического каучука. Начиная с 1900 года ученик Бутлерова химик И.Л. Кондаков впервые получил синтетическим путём изопрен.

Продолжателем школы Бутлерова явился химик-органик А.Е. Фаворский. Особенно важное значение имеют работы Фаворского по механизму процесса полимеризации и по синтезу изопрена – углеводорода, который стал ценным мономером для получения синтетического каучука.

Также над получением синтетического каучука работали химики: Е. Кавенту, О.Г. Филиппов, Б.В. Бызов, И.И. Остромысленский и многие другие.

Как известно натуральный каучук имеет свои недостатки, то есть при высокой температуре он становиться мягким, липким, сильно растягивается, а при низкой температуре твердеет и становится хрупким, поэтому открыли способ получения синтетического каучука.

В 1910 году С.В. Лебедеву впервые удалось получить синтетический каучук и бутадиена. Сырьём для получения синтетического каучука служил этиловый спирт, из которого получали бутадиен 1,3 (бутадиен оказался более доступным продуктом, чем изопрен). Затем через реакцию полимеризации в присутствии металлического натрия получали бутадиеновый синтетический каучук.

В 1932 году именно на базе этого углеводорода возникла крупная промышленность синтетического каучука. Были построены два завода по производству синтетического каучука. Способ С.В. Лебедева оказался более разработанным и экономичным.

С.В. Лебедев – советский химик-органик, родившийся в 1874 году. Был создателем первого крупного промышленного производства синтетического каучука.

В 1926 году ВСНХ СССР объявил Международный конкурс по разработке промышленного способа синтеза каучука из отечественного сырья. К первому января 1928 года в жюри надо было представить описание способа, схему промышленного получения продукта и 2 кг каучука. Победителем конкурса стала группа исследователей, которую возглавлял профессор Медико-хирургической академии в Ленинграде С.В. Лебедев.

В 1908-1909 годах С.В. Лебедев впервые синтезировал каучукоподобное вещество при термической полимеризации дивинила и изучил его свойства. В 1914 году учёный приступил к изучению полимеризации около двух десятков углеводородов с системой двойных или тройных связей (бутадиен, аллен и их производные).

В 1925 году С.В. Лебедев выдвинул практическую задачу создания промышленного способа синтеза каучука. В 1927 году эта задача была решена. Под руководством Лебедева были получены в лаборатории первые килограммы синтетического каучука. С.В. Лебедев изучил свойства этого каучука и разработал рецепты получения из него важных для промышленности резиновых изделий, в первую очередь автомобильных шин. В 1930 году по методу Лебедева была получена первая партия нового каучука на опытном заводе в Ленинграде, а спустя два года в Ярославле пущен в строй первый в мире завод по производству синтетического каучука в широких масштабах.

## 7.Получение синтетического каучука.

В разработке синтеза каучука Лебедев пошёл по пути подражания природе. Поскольку натуральный каучук – полимер диенового углеводорода, то Лебедев воспользовался так же диеновым углеводородом, только более простым и доступным – бутадиеном CH2=CH-CH=CH2.

Сырьём для получения бутадиена служит этиловый спирт. Получение бутадиена основано на реакциях дегидрирования и дегидратации спирта. Эти реакции идут одновременно при пропускании паров спирта над смесью соответствующих катализаторов:

H H H H

| | | |

H-C-C-H + H-C-C-H CH2=CH-CH=CH2 + 2H2O + H2

| | | |

H OH H OH

Бутадиен очищают от непрореагировавшего этилового спирта, многочисленных побочных продуктов и подвергаю полимеризации.

а) полимеризация – процесс соединения двух, трёх и более молекул полимера, с образованием вещества того же состава, но большего молекулярного веса. При этом происходит разрыв и образование новых химических связей, следовательно, полимеризация – типичная химическая реакция. Процессы полимеризации относятся к цепным реакциям, то есть к таким процессам, при которых в веществе происходит образование активных частиц, способных вызвать ряд последовательных превращений вещества. Реакции этого типа могут протекать с огромной, взрывной скоростью. Реакция полимеризации, начавшись в одном месте, быстро распространяется по всей массе вещества.

Для того чтобы заставить молекулу мономера соединиться друг с другом, их необходимо предварительно возбудить, то есть привести их в такое состояние, когда они становятся способными, в результате раскрытия двойных связей к взаимному присоединению. Это требует затраты определённого количества энергии или участия катализатора.

При каталитической полимеризации катализатор не входит в состав образующегося полимера и не расходуется, а выделяется по окончании реакции в своём первоначальном виде. В качестве катализатора процесса полимеризации бутадиена 1,3 С,В. Лебедев выбрал металлический натрий, впервые применённый для полимеризации непредельных углеводородов русским химиком А.А. Кракау.

СH2=CH-CH= СH2  + СH2=CH-CH= СH2 + …

| |

-СH2-CH-CH-СH2- + -СH2-CH-CH-СH2 + …

-СH2-CH=CH-СH2- СH2-CH=CH-СH2 + …

Формула строения бутадиенового каучука: (-СH2-CH=CH-СH2-)n.

Отличительной особенностью процесса полимеризации является то, что при этом молекулы исходного вещества или веществ соединяются между собой с образованием полимера, ен выделяя при этом каких-либо других веществ.

Некоторые синтетические каучуки получают из различных мономеров в результате их совместной полимеризации, называемой сополимеризацией.

б) Сополимеризация бутадиена и стирола чаще всего осуществляется в эмульсии.

СH2=CH-CH= СH2  + СH=CH2 + СH2=CH-CH= СH2 + СH=CH2 +…

| |

С6Н5 С6Н5

-СH2-CH=CH- СH2 – СH-CH2 - СH2-CH=CH- СH2 – СH-CH2 -…

| |

С6Н5 С6Н5

(-СH2-CH=CH- СH2 – СH-CH2 –)n

|

С6Н5

Полимеризация в эмульсиях даёт возможность получать огромные количества различных сополимерных каучуков, обладающих ценными техническими качествами, но всё же достаточно далёких от натурального каучука и не удовлетворяющих всем требованиям потребителей.

В настоящее время, для получения синтетических каучуков, в основном используются углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и продукты переработки нефти.

***8.Босинтез белков.***

К настоящему времени разработано много методов превращения а-аминокислот в пептиды и синтезированы простейшие природные белки –инсулин, рибонуклеаза, вазопрессин, окситоцин и др.

Для того чтобы соединить две аминокислоты пептидной связью, необходимо: а) закрыть (защитить) карбоксильную группу глицина и аминогруппу аланина, чтобы не произошло нежелательных реакций по этим группам; б) образовать пептидную связь; в) снять защитные группы. Защитные группы должны надёжно закрывать аминную и карбоксильную группы в процессе синтеза и потом легко сниматься без разрушения пептидной связи.

Защита аминогруппы наиболее просто проводится ацилированием:

-HCl

R-COCl+H2N-CH-COOH--🡪R-CO-NH-CH-COOH

###### 

###### CH2 CH3

###### Карбоксильную группу для защиты превращают в сложноэфирную:

-HOH

H2N-CH2-COOH+HOR--🡪 H2N-CH2-COOR

Для образования пептидной связи или активируют карбоксильную группу N-ацилаланина, превращая его в хлорангидрид, или проводят конденсацию в присутствии сильных водоотнимающих веществ (дициклогексилкарбодиимид, этоксиацетилен):

-H2O гидролиз

R-CO-NH-CH-COOH+HNHCH2-COOR🡪 R-CO-NH-CH-CO-NH-CH2-COOR🡪

CH3 CH3

🡪 H2N-CH-CO-NH-CH2-COOH

|

CH3

Затем снимают защитные группы в таких условиях, чтобы не затрагивалась пептидная связь. Таким образом можно синтезировать не только ди-, но и три-, и тетрапептиды и т. д. . Очень перспективный метод синтеза пептидных связей предложил в 1960 г. Мерифильд (США). Этот метод потом получил название *твёрдофазного синтеза пептидов*. Первая аминокислота с защищённой аминогруппой присоединяется к твёрдому носителю – ионнообменной смоле, содержащей первоначально группы –CH2Cl (1-ая стадия), с образованием так называемой “якорной” связи, которая обозначена жирной линией(**’**):

(1)-NaCl

Смола-CH2Cl+NaOOC-CHR-NHCOR**’**🡪Смола-CH2O-C-CHR-NHCOR**’**🡪Смола-CH2O-C-CHR- || ||

O O

+ HOOC-CHR**’’ –**NHOR(3) (4)

-NH2🡪Смола-CH2O-C-CHR -NHCO-CHR’’-NHCOR’🡪Смола-CH2O-C-CHR--NHCO-

|| ||

O O

CHR’’-NH2 и т. д.

Затем наращивают пептидную цепь, пропуская через смолу растворы соответствующих реагентов. Для этого сначала убирают группу, защищающую конечную NH2 – группу (2-ая стадия). Пропуская через смолу раствор другой аминокислоты с защищённой аминогруппой в присутствии водоотнимающих реагентов, образуют пептидную связь между первой и второй аминокислотой (3-я стадия). Если затем убрать защитную группу (4-ая стадия), синтез пептида можно вести далее. После наращивания пептидной цепи до нужной величины гидролизуют “якорную” сложноэфирную связь и смывают полипептид со смолы: HBr

Смола-CH2O-CO-CHR-NH..CO-CHR**’**NH2🡪Смола-CH2OH+HOOCCHRNH…COCHR**’**NH2

Полипептид

Метод Мерифильда прост в техническом оформлении, что позволяет полностью автоматизировать процесс. Поэтому, хотя вышеупомянутые белки инсулин(51 аминокислота) и рибонуклеаза(124 аминокислоты) были синтезированы классическими методами, метод Мерифильда позволяет значительно сократить затраты труда и времени на синтез белков. Так, рибонуклеаза была синтезирована Мерифильдом в 1968 г. менее чем за месяц, хотя синтез включал 369 последовательных реакций.

***9.Синтетические волокна.*** Наш век часто называют веком синтетической химии. Очень много новых веществ получила химия с помощью синтеза.

Научилась она получать и синтетические волокна, т. е. такие, основу которых составляют не природные высокомолекулярные вещества, а синтетические полимеры. Одними из первых синтетических волокон стали известны нейлон, анид и капрон.

Вещества, образующие эти волокна, по своему строению до некоторой степени сходны с белковыми веществами шелка. Молекулы всех волоком имеют линейное строение и состоят из повторяющихся звеньев. Такими звеньями в молекулах целлюлозы будут остатки молекул глюкозы. В молекулах белка натурального шелка, шерсти звеньями являются остатки аминокислот:

H O

O

H2N–CH–C ; –N–CH– C–

OH

R R

Строение молекулы белкового вещества шелка может быть выражено схемой:

H O H O H O

… –N–CH–C–N–CH– C–N–CH– C–…

R R R

Группы атомов –CO–NH–, соединяющие остатки аминокислот в таких молекулах, называются амидными группами, а связи между атомами углерода и азота в них – амидными связями.

В молекулах, образующих нейлон и капрон, также имеются амидные связи между повторяющимися группами атомов, но эти повторяющиеся группы атомов – звенья – отличаются от тех, которые образуют молекулу природного белка.

Нейлон готовят из довольно простых органических веществ – адиптиновой кислоты HOOC – (CH2)4 – COOH и гексаметилендиамина H2N – (CH2)6 – NH2, которые в свою очередь, получают из фенола. При нагревании совместно адиптиновой кислоты и гексаметилендиамина образуется вязкая смола. Молекулы исходных веществ, взаимодействуя друг с другом, образуют нитевидные молекулы нового вещества. Эта реакция происходит из-за того, что от конца одной молекулы отрывается гидроксильная группа. А от конца другой молекулы – из аминогруппы – атом водорода. Группа OH и атом водорода образуют молекулу воды H2O, а остатки молекул органических веществ за счет освободившихся валентностей соединяются друг с другом в длинные цепи. Упрощенно этот процесс можно изобразить следующей схемой:

HO OH H H

C–(CH2)4–C + N–(CH2)6–N +

O O H H

HO OH

C–(CH2)4–C + …

O O

HO

C–(CH2)4–C–N–(CH2)6–N–C–(CH2)4–C– … + nH2O ;

O

O H H O O

Так соединяется в цепь примерно по сотне остатков молекул гексаметилендиамина и адиптиновой кислоты.

Нагретую вязкую смолу продавливают через тонкие отверстия фильеры. Охлаждаемая воздухом струя затвердевает, образуя волокно. Скорость образования волокон здесь очень большая – 1000 *м /мин*. Далее волокна нейлона подвергаются растягиванию на барабанах, вращающихся с разной скоростью; при этом они удлиняются в несколько раз. Молекулы, образующие их, ранее как бы сморщенные, выпрямляются и располагаются по оси волокна. От этого прочность волокна сильно возрастает.

Длинные цепочки молекул другого синтетического волокна – капрона, являющегося изобретением советских ученых, - построены из повторяющихся звеньев – остатков аминокапроновой кислоты NH2–(CH2)5–COOH.

За счет аминогрупп и карбоксильных групп различных молекул здесь также устанавливается амидная связь между звеньями, что видно из следующей схемы строения молекулы капрона:

O H O H O

H2N–(CH2)5–C – N–(CH2)5–C – N–(CH2)5–C–…

Технический способ получения волокон капрона сходен со способом получения нейлона. Из капрона можно получать настолько тонкие волокна, что нить длиной 9 км будет весить всего лишь 6 г.

Волокна нейлона (анида) и капрона обладают прочностью, значительно превосходящей прочность природных и искусственных волокон. Изделия из них имеют много и других замечательных свойств. Они не гниют, не поедаются молью. После стирки они быстро сохнут и легко принимают прежний вид. Эти изделия не гигроскопичны и не снижают своей прочности от влаги, как это наблюдается у других искусственных волокон, даже у натурального шелка.

Исследования ученых привели к созданию ряда новых волокон. В нашей стране, кроме анида и капрона, производятся такие синтетические волокна, как хлорин, нитрон, лавсан, энант.

К хлорину ученые подошли в поисках волокна высокой химической стойкости (рассмотренные выше полиамидные волокна неустойчивы по отношению к кислотам). Среди химически стойких полимеров был известен поливинилхлорид (полихлорвинил):

– CH2–CH–

Cl n

Однако получить волокно из него оказалось делом сложным. Ведь чтобы достичь расположения молекул в определенном направлении, а без этого нет волокна, необходимо полимер расплавить, т. е. дать возможность молекулам его свободно перемещаться, чтобы затем в процессе формирования перестроить их расположение и закрепить в нужном порядке. Между тем поливинилхлорид нельзя расплавлять, т. к. при нагревании он разлагается; трудно найти и подходящий растворитель. Подобно тому как при получении искусственных волокон растворимость целлюлозы достигается за счет ее химической обработки. Удалось сделать растворимым и поливинилхлорид в результате его дополнительного хлорирования. Эту реакцию, очень напоминающую нам хлорирование предельных углеводородов, можно выразить такой схемой:

–CH2–CH–CH2–CH–CH2–CH–…+ nCl2 –CH2–CH–CH–CH–CH2–CH–…+nHCl

Cl Cl Cl Cl Cl Cl Cl

Высокомолекулярный продукт хлорирования образуется в виде смолы, называемой также хлорином.

Хлорин растворяют в ацетоне, раствор пропускают через фильеру в ванну с водой. Ацетон при этом растворяется, и хлорин выделяется в виде тонких волокон.

Хлориновое волокно негорюче, на него не действуют ни кислоты, ни щелочи, некоторое время не действует даже “царская водка” – смесь азотной и соляной кислот, оказывающая обычно особенно сильное окислительное действие.

Из хлоринового волокна готовят фильтровальные ткани и прокладочный материал для химических аппаратов, спецодежду для рабочих химической промышленности, ковры, лечебное белье и т. д.

В списках химически стойких волокон ученые обратились и к полимеру тефлону (–CF2–CF2–)n высшему эталону химической инертности вещества, превосходящему в этом отношении такие благородные металлы, как золото или платина. Здесь трудности казались долгое время непреодолимыми: тефлон не удавалось растворить ни в одном из известных растворителей, нельзя его и расплавить или даже перевести в размягченное состояние без разложения. Однако использование некоторых приемов формирования позволило в последнее время из тефлона получить волокна.

Нитрон и лавсан не могут соперничать по химической стойкости с хлорином или тефлоном, но у них есть другие ценные свойства, открывающие перед этими волокнами перспективу широкого применения.

Исходным веществом для получения волокна служит нитрил акриловой кислоты – акрилонитрил CH2–CH.

CN

Благодаря наличию двойной связи между атомами углерода это вещество легко полимеризуется, образуя высокомолекулярную смолу полиакрилонитрил

(–CH2–CH–)n.

CN

Полимер растворяют в соответствующем растворителе и формируют волокно по мокрому способу, подобно вискозному волокну.

Волокно нитрон по внешнему виду похоже на шерсть, оно очень хорошо растворяет теплоту, достаточно прочно и превосходит другие волокна по светостойкости. Из этого волокна готовят ткани для костюмов и пальто, искусственный мех, трикотажные изделия.

Волокно лавсан по химической природе является полиэфиром. Исходные вещества для его получения – двухосновная терефталевая кислота

HOOC– –COOH и двухатомный спирт этиленгликоль HO–CH2–CH2–OH.

При известных условиях эти вещества вступают между собой в реакцию этерификации так, что у каждого из них взаимодействуют при этом обе функциональные группы. В результате образуется высокомолекулярная смола лавсан. Несколько упрощая, процесс этот можно изобразить так:

O O O O

C– –C + CH2–CH2 + C– C + …

OH OH HO OH HO OH

O O O O

C– –C C– –C + nH2O

OH O–CH2–CH2–O …

Подобные реакции образования полимеров, идущие с выделение низкомолекулярного продукта, носят общее название реакций поликонденсации, в отличие от реакций полимеризации, идущих без выделения побочного продукта и являющихся по существу реакциями соединения (см. образование нитрона).

Получаемые из смолы лавсан волокна характеризуются большой прочностью, значительной устойчивостью к высоким температурам, свету и другим реагентам. Ткани из лавсана не мнутся и не теряют со временем приданную им форму.

В нашей стране до Октябрьской революции существовала лишь одна фабрика искусственного шелка, работавшая по вискозному способу, да и та прекратила свою работу во время первой мировой войны. При Советской власти промышленность искусственных, а затем и синтетических волокон получила широкое развитие.

#### **10.Новые пути синтеза полимеров.**

Химиками были открыты принципиально новые методы синтеза полимеров, отличающиеся не только своей практической значимостью, но и оригинальностью путей получения продуктов.

Детальное изучение открытых С. С. Наметкиным и

Л. Н. Абакумовской реакций гидродегидрополимеризации

CH AlCl3 или H2SO4 CnH2n+2

CH2 = C

CH3 (C4H8)n

имело большое значение для осуществления очистки нефтяных дистиллятов, получения синтетических смазочных масел и полимерных продуктов посредством серной, фосфорной кислот и других катализаторов.

Сюда же относятся весьма интересные реакции гидродимеризации, открытые в 1942 г. А. Д. Петровым и

Л. И. Анцус:

CH3 CH3

Ni,ZnCl2

2HC = CH +2H2 C

CH2

Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и сотрудники открыли реакции гидроконденсации и гидрополимеризации олефинов. Изучая механизм синтезов на основе окиси углерода и водорода, авторы экспериментально доказали важную роль метиленовых радикалов в формировании цепи предельных углеводородов:

nCH2 —СnН2

На этом основании был сделан вывод, что этилен, прибавленный к исходной смеси, должен включаться в процесс полимеризации метиленовых радикалов. Проверка подтвердила эту гипотезу и привела к открытию новой реакции — каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами.

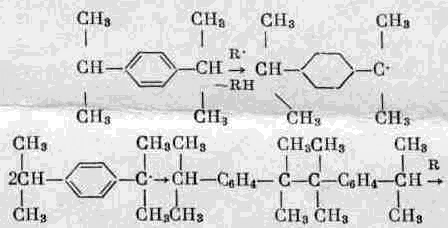
Резкое уменьшение в исходных продуктах окиси углерода и водорода привело к открытию реакций гидрополимеризации олефинов:

(CO)

CH2=CH2 +H2 CnH2n +CnH2n+2

В ходе этих работ дано первое экспериментальное доказательство радикально-цепного механизма синтезов на основе СО + Н2; при этом развитие цепей в данном случае осуществляется на поверхности — это плоские или закрепленные цепи.

Одним из новых оригинальных путей синтеза высокомолекулярных соединений явился метод полирекомбинации, открытый В. В. Коршаком, С. Л. Сосиным и сотрудниками:



и т. д.

При молярном соотношении инициирующей перекиси к исходному углеводороду 2:1 молекулярный вес полимера достигает 10 000 и более. Благодаря использованию реакции полирекомбинации, в полимер могут быть превращены насыщенные углеводороды, эфиры и другие вещества, не способные полимеризоваться обычными путями.

***11.Используемая литература:***

"Книга для чтения по химии (часть вторая)" Авторы: К. Я. Парменов, Л. М. Сморгонский, Л. А. Цветков.

Химия. Большой справочник для школьников ипоступающих в ВУЗы. Издательство "Дрофа". М. 1999 г.

Компьютерная энциклопедия "Природа"

Компьютерная энциклопедия "Наука"

Петров А.А., Бальян X.В. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1986, - 591 с.

Терней А. Современная органическая химия. - М.: МИР, 1981. - Т. 1-2.

Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1989. - 750 с.

Шабаров Ю.С. Органическая химия. - М. : Высшая школа, - Т. 1-2.

Моррисон Р., Бойл Р. Органическая химия .- М.: Мир, 1974. - 1132 с.

Тюкавкина Н.А., Бауков К.И. Биоорганическая химия - М.: Медицина. 1991. - 521 с.

"Развитие органической химии в СССР" издательство "Наука".

Н.Н.Семянов "Цепные реакции" ОНТИ, 1934 г.

В.И.Кузнецов, Е.В.Волонский "Развитие химии высокомолекулярных соединений".