

Тем временем

1850 – 1860 гг.



**В 1851 году в Австралии началась золотая лихорадка. Немецкий старатель Бернард Отто Холтерман с самородком золота массой примерно 286 кг, найденным им в Новом Южном Уэльсе и оцененным в 12 000 фунтов стерлингов.**

В 1851 г. в Лондоне состоялось открытие Первой всемирной выставки.

В XIX в. происходит бурный процесс урбанизации. Промышленные города превращаются в крупные центры. Это стало возможным в связи с ростом продуктивности сельского хозяйства – возникла возможность прокормить большие города, а также с развитием городского транспорта. XIX столетие стало веком парового двигателя. В 1846 г. во Франции начали применять паровой молот. В Англии в 40-х гг. появились усовершенствованные механические станки для обработки металла. Производство машин машинами завершило промышленный переворот в наиболее развитых странах мира. К 1840 г. железнодорожная сеть в Европе и Америке составляла 8 тыс. км, в 1850 г. – более 38 тыс. км, а к 60-м гг. XIX века протяженность железных дорог в Европе и Америке увеличилась до 168 тыс. км. Деревянные парусные суда стали заменяться стальными. В военных флотах в 60-х гг. появились броненосцы.

В 1847 году Европу потряс мировой экономический кризис, вызвавший резкое сокращение производства и расстройство денежной системы. Искра революции вспыхнула в феврале 1848 г. во Франции, а оттуда по-

жар перекинулся в ряд германских и итальянских государств, на Австрийскую империю. В 1852 году во Франции устанавливается режим Второй империи. Луи-Бонапарт провозглашает себя императором под именем Наполеона III. Начинается война Франции против Вьетнама, которая длится 10 лет.

Италия и Германия после поражения революции 1848–1849 гг. оставались раздробленными государствами. Политическая раздробленность препятствовала росту торговли и промышленности, мешала железнодорожному строительству, прокладке шоссейных дорог. Проблема объединения, а в Италии еще и проблема освобождения от иноземного австрийского гнета, были главными для этих стран в 50–60-е гг. XIX в.

Создание в конце XVIII в. независимого государства США создало условия для развития капитализма. Социально-экономическое развитие страны в первой половине XIX в. шло по двум основным направлениям: на севере и востоке страны происходил промышленный переворот, а на юге укреплялось рабовладельческое плантационное хозяйство. Это привело к острейшему противоречию между Северными и Южными штатами, вылившемуся в гражданскую войну 1861–1865 гг.

Портреты

**Александр Уильямсон**



***Александр Уильямсон (1824–1904),  
Великобритания***

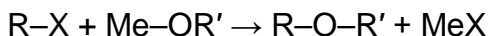
## Минимум знаний

**1851 г.**

### **Александр Уильям Уильямсон изучил образование эфиров и этерификацию, уточнил формулу этанола**

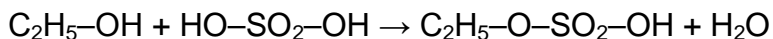
Испанский алхимик и философ Раймунд Луллий (1235–1315 г.) и немецкий монах-бенедектинец Василий Валентин (XVI в.) в своих трактатах описывали летучее вещество с приятным запахом, которое образуется при действии купоросного масла на винный спирт. Описание этого вещества дал немецкий врач Ф.Кордус в 1552 году. Оно получило название «истинно сладкое купоросное масло». Удивительной казалась способность этого вещества легко испаряться (температура кипения  $+34,6^{\circ}$  ниже температуры человеческого тела!). Потом долгое время о нём не вспоминали, а уже в XVIII веке оно снова было описано под именем *spiritus aetherene*, или «эфирный дух». Эфир (от греческого слова αιθήρ – «воздух, эфир») в античной философии – тончайшая материя, наполняющая мировое пространство. «Эфирный дух» впоследствии стал именоваться «серным эфиром» (потому что образуется под действием серной кислоты).

Александр Уильямсон занимался изучением реакций образования эфиров. В 1848 году он высказал идею, что спирт представляет собой воду, в которой половина водорода замещена углеводородом. В 1850 году появилась статья Уильямсона «О теории этерификации», в которой он рассматривал спирт как замещённую воду. Это вполне соответствовало теории типов, хотя Уильямсон таким термином не пользовался. Уильямсон разработал метод получения простых эфиров взаимодействием алкилгалогенида и алкоголята или фенолята щелочного металла (синтез Уильямсона):



Образующийся простой эфир Уильямсон рассматривал как продукт замещения обоих атомов водорода в воде на углеводород.

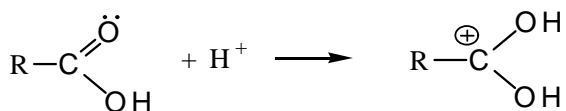
В 1851 году Уильямсон доказал, что дегидратация спирта в присутствии серной кислоты происходит через стадию образования сложного эфира серной кислоты и спирта, выделил и изучил этот промежуточный продукт (этилсерную кислоту):



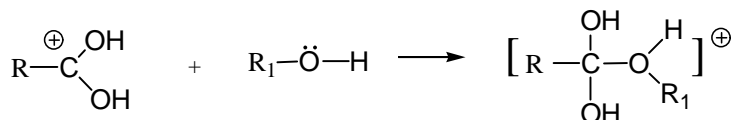
Дальнейшая реакция сложного эфира со спиртом приводит к образованию простого эфира  $C_2H_5-O-C_2H_5$ . Уиль-

Уильямсон доказал это, обработав этилсерную кислоту амиловым спиртом и получив смешанный эфир  $C_2H_5-O-C_5H_{11}$ . Уильямсон предположил, что другие реакции этерификации протекают подобным же образом. Термин «этерификация» происходит от греческого слова αἰθήρ – «воздух, эфир». Этерификация, в отличие от мгновенно протекающей нейтрализации, идёт медленно, а в присутствии сильных минеральных кислот ускоряется, так как катализатором в этой реакции служит  $H^+$ . Эта реакция обратима. Метод этерификации спиртов кислотами в присутствии сильной минеральной кислоты разработали в 1895 году Эмиль Фишер и Шпейер. Спирты могут этерифицироваться как органическими, так и минеральными кислородсодержащими кислотами. Сложными эфирами азотной кислоты являются нитроглицерин и нитроцеллюлоза, фосфорной кислоты – АТФ, АДФ, АМФ.

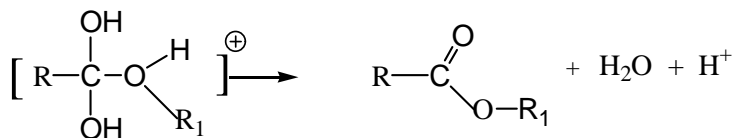
Хорошо изучен механизм реакции этерификации. На первой стадии катализатор – ион  $H^+$  – присоединяется к карбонильному кислороду, несущему частично отрицательный заряд, с помощью его неподелённой электронной пары.



На следующей стадии гидроксильный кислород молекулы спирта притягивается к несущему положительный заряд атому углерода, а затем с помощью своей неподелённой пары электронов образует с ним связь по донорно-акцепторному механизму:



От полученной неустойчивой частицы отщепляется молекула воды и ион  $\text{H}^+$ :



Сложные эфиры органических кислот встречаются в природе, например, в составе эфирных масел растений. Они придают фруктам и ягодам их специфический аромат. Синтетические сложные эфиры используют для имитации запахов фруктов в пищевой промышленности. Запах конфет «Дюшес» – это запах сложного эфира уксусной кислоты и изоамилового спирта (изоамилацетат). Запах яблока имеет этилизовалерат, запах ананаса – бутилбутират.



## **Методические рекомендации**

Материалы карточки могут быть использованы на уроках органической химии в теме «Сложные эфиры».

## Сделай сам

### Выполните задание

1. В 1924 году Штаудингер и Ружичка выделили из соцветий ромашки два вещества, обладающих высокой инсектицидной активностью. Порошок пиретровых ромашек (например, далматской ромашки или персидской ромашки) издавна используют в борьбе как с бытовыми кровососущими насекомыми, так и с вредителями растений. Выделенные из ромашки вещества назвали пиретринами (пиретрин I и пиретрин II). Они оказались сложными эфирами двух кислот циклопропанового ряда (хризантемовой и пиретриновой) и кетоспирта пиретролона. Составьте структурные формулы веществ:

1) хризантемовая, или

*2,2-диметил-3-(2'-метилпропен-2'-ил)циклопропан-карбоновая, кислота*

2) пиретролон, или

*4-гидрокси-3-метил-2-(пентадиен-2',4'-ил)циклопентен-2-он*

3) сложный эфир хризантемовой кислоты и пиретролона (пиретрин I)

2. Одним из традиционных промыслов Республики Сальвадор (Центральная Америка) является добыча

«перуанского бальзама» – целебной смолы вечнозелёного дерева *Myroxylon*. Он применяется как антисептик при незаживающих ранах, ожогах, язвах, кожных болезнях. Основная часть смолы – циннамеин – смесь сложных эфиров (бензилового эфира бензойной кислоты, бензилового эфира коричной кислоты, коричневого эфира коричной кислоты). Составьте уравнения реакций этерификации, в результате которых образуются эти сложные эфиры. Коричная кислота – *3-фенилпропеновая кислота*. Коричный спирт – *3-фенилпропен-2-ол-1*.

## **Что еще можно прочитать**

В.В.Станцо. Спирт, не похожий на спирт. «Химия и жизнь», 1977, №3, с.19.