

Тем временем

1877 г.



***В 1877 году Томас Эдисон представил
свое новое изобретение – фонограф,
предтечу всех устройств
для записи и воспроизведения звука***

В 1871–1890 гг. в Германии продолжалось канцлерство Отто фон Шёнхаузена Бисмарка. В 1874 году в России состоялось введение всеобщей воинской обязанности. Рекрутская повинность была отменена. В 1874–1876 гг.

представители разночинной интеллигенции организовали «хождение в народ».

В 1875 году в Петербурге был подписан русско-японский договор о разделе владений: остров Сахалин отходил к России, Курильские острова – к Японии.

В период с 1873-го по 1877-й годы Л.Н.Толстой создает роман «Анна Каренина».

В последней трети XIX века главные страны Европы, США и Япония вступают в стадию развитого индустриального общества. Завершение процесса промышленного переворота создало условия для быстрого экономического развития этих стран. Процесс индустриализации сопровождался периодическими кризисами перепроизводства.

В странах «старого» капитализма – Англии и Франции – промышленный переворот и развитие капитализма начались раньше других стран. Однако объединение Германии в 1871 году, достигнутое в результате победы во франко-прусской войне, позволило ей в последней трети XIX века обогнать по уровню развития Англию и Францию. Быстро набирали экономическое могущество США – страна с неисчислимыми природными богатствами, постоянно растущим населением, бурным разви-

тием техники и демократическим государственным устройством. К началу XX века США выходят на первое место в мире по уровню экономического развития.

В последней трети XIX века стали возникать мощные финансовые и промышленные корпорации (монополии) – картели, синдикаты, тресты. Например, в Германии Рейнско-Вестфальский синдикат контролировал более половины добычи каменного угля в стране. Нефтяной трест Рокфеллера производил более 90% продукции нефти в стране, а стальной трест Моргана выплавлял 66% стали в США.

Изменяется структура общества, появляются новые профессии, связанные с обслуживанием новых видов техники (телефона, телеграфа, печатной машинки и т.п.). В новых условиях иной становится повседневная жизнь людей. Возникают новые общественные учения: социализм, коммунизм, либерализм. Меняется и сам человек. Его главными ценностями становятся личная свобода и независимость.

Развитие промышленности вызвало также мощный скачок в науке и технике. Рост спроса на металл для нужд тяжелой промышленности и транспорта побудил С.Томаса, Г.Бессемера и П. Мартена создать новые

способы выплавки металлов. Изыскания русских ученых И.А.Тиме и К.А.Зворыкина внесли много нового в процесс резания металлов и позволили ввести в практику метод электросварки металлов, что было очень важно для машиностроения.

Важные открытия в области химии способствовали развитию химической технологии. Методы синтеза органических веществ, исследование структуры нефти, создание основ термохимии, разработка теории электролиза С.Аррениусом (Швеция) и методов физико-химического анализа Н.С.Курнаковым (Россия) имели не только теоретическое, но и громадное практическое значение. Эти открытия дали толчок развитию многих старых и созданию новых отраслей промышленности (получение искусственных материалов, производство пластмасс и т.д.). В свою очередь, это подталкивало развитие добывающей и тяжелой отраслей промышленности.

Громадный скачок был сделан в области использования электроэнергии благодаря изобретениям П.Н.Яблочкова и Т.Эдисона. С созданием А.Ф.Можайским, а затем братьями Райт первых самолетов зарождалась авиация. Возникла новая отрасль науки – аэродинамика, основоположником которой стал Н.Е.Жуков-

ский. В 1870 году З.Грамм, основываясь на опытах Фарадея, создал модель динамо-машины.

Портреты

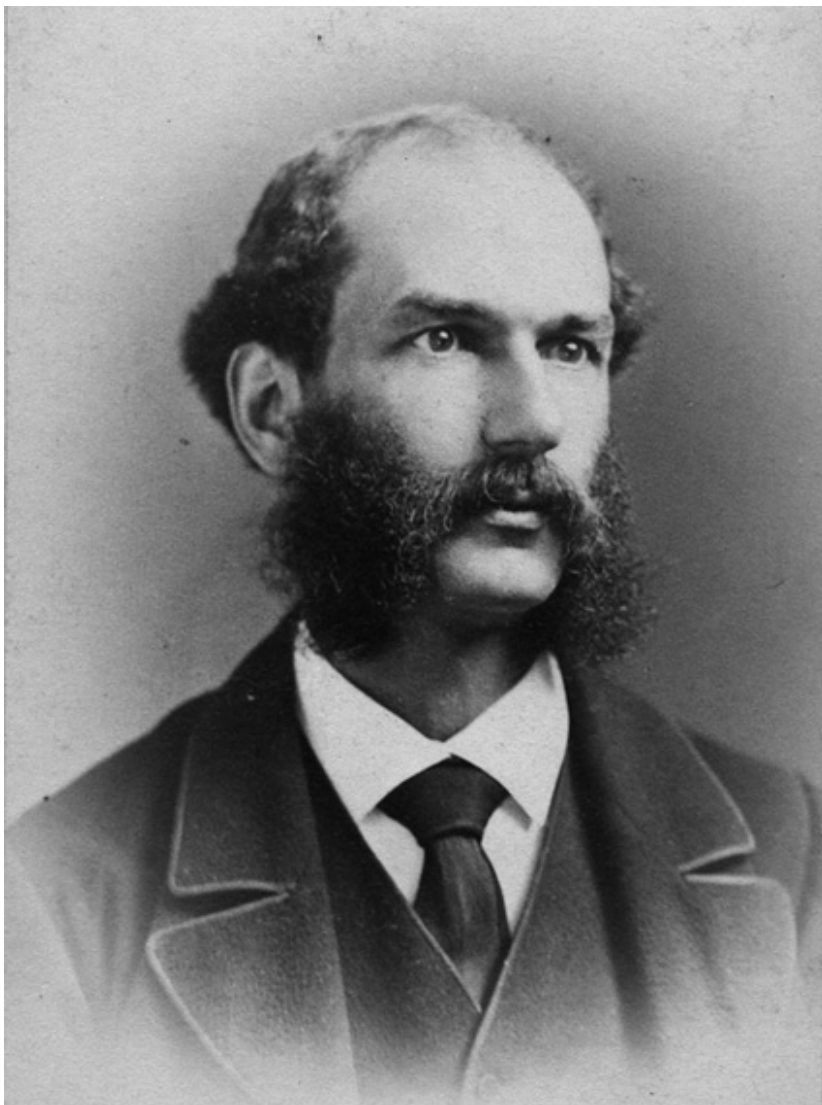
Шарль Фридель



Фридель Шарль (1832–1899), Франция

Французский химик Шарль Фридель родился в 1832 году в Страсбурге. В 1852 году окончил Страсбургский университет и продолжал в нём работать до 1876 года. С 1876 г года – профессор Парижского университета. Занимался каталитическим органическим синтезом: в 1857 году синтезировал ацетофенон, в 1861 году – молочную кислоту, в 1862 году – вторичный пропиловый спирт, в 1873 – глицерин. С 1863 года совместно со своим учеником Джеймсом Крафтсом исследовал органические соединения кремния и установил четырёхвалентность титана и кремния. В 1877 году совместно с Джеймсом Крафтсом разработал метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорида алюминия (реакция Фриделя – Крафтса).

Джеймс Мейсон Крафтс



Джеймс Мейсон Крафтс (1839–1917), США

Американский химик Джеймс Мейсон Крафтс родился в 1839 году в Бостоне. Получил образование в Гарвардском университете, затем изучал металлургию и горное дело во Фрейбергской горной академии. В 1860 году работал ассистентом у Роберта Бунзена в Гейдельбергском университете. В 1861–1865 годы был ассистентом у Шарля Вюрца в Высшей медицинской школе в Париже и у Шарля Фриделя в Страсбургском университете. Совместно с Фриделем исследовал органические соединения кремния и установил четырёхвалентность титана и кремния.

Минимум знаний

1877 г.

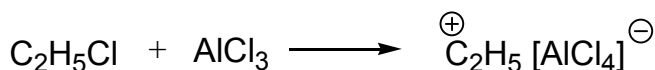
Шарль Фридель и Джеймс Мейсон Крафтс предложили метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорида алюминия

В 1877 году французский химик Шарль Фридель и его американский сотрудник Джеймс Крафтс изучали действие алюминия на галогеналканы. Они заметили, что сначала реакция почти не идёт даже при нагревании, а спустя какое-то время начиналась энергичная реакция с выделением хлороводорода, причём с появлением значительного количества хлорида алюминия реакция усиливалась. Из этого наблюдения Фридель и Крафтс сделали вывод, что хлорид алюминия является катализатором отщепления хлороводорода. Среди продуктов учёные обнаружили не только соответствующий алкен, но и другие углеводороды. Это позволило предположить, что под влиянием хлорида алюминия происходит конденсация галогеналкана с алкеном. Фридель и Крафтс попробовали подействовать галогеналканом в присутствии хлорида алюминия на бензол и обнаружили, что и в этом случае идёт конденсация, а продуктом

является углеводород смешанного типа, в молекуле которого бензольное кольцо соединяется с алкилом. Эта реакция положила начало синтезу различных гомологов бензола:



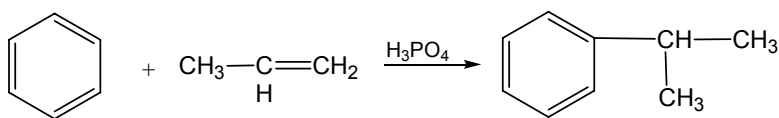
В 1929 году Гилберт Льюис предложил новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров пары электронов. Катализаторы реакции Фриделя-Крафтса по Льюису являются кислотами (атом алюминия имеет свободную орбиталь и может принимать пару электронов). На основании этой теории возникло объяснение каталитического действия хлорида алюминия:



Хлорид алюминия как кислота Льюиса вступает во взаимодействие с галогеналканом, образуя катион, который и атакует бензольное кольцо в процессе электрофильного замещения.

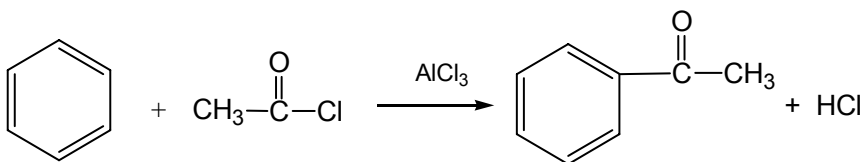
Вместо галогеналканов в реакции Фриделя-Крафтса можно использовать и алкены, и спирты. В

этом случае катализатором выступает Н-кислота (например, фосфорная), а для кислот Льюиса необходим в качестве сокатализатора источник протонов. При этом фенил всегда соединяется с наименее гидрогенизированным атомом углерода алкена (по правилу Марковникова):



Реакцию алкилирования трудно остановить на стадии моноалкилирования, появление алкильного заместителя облегчает дальнейшее замещение в бензольном кольце преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Замечено также, что при действии алкилгалогенидом нормального строения образуются продукты с разветвлённым строением алкильного радикала. Например, при действии на бензол 1-хлорпропана образуется 20% пропилбензола и 80% изопропилбензола. Видимо, на стадии образования неустойчивого карбокатиона он изомеризуется в более устойчивую разветвлённую структуру.

Сходным образом протекает ацилирование бензола и его гомологов. Катализатором являются те же кислоты Льюиса, а реагентом – хлорангидриды или ангидриды карбоновых кислот:

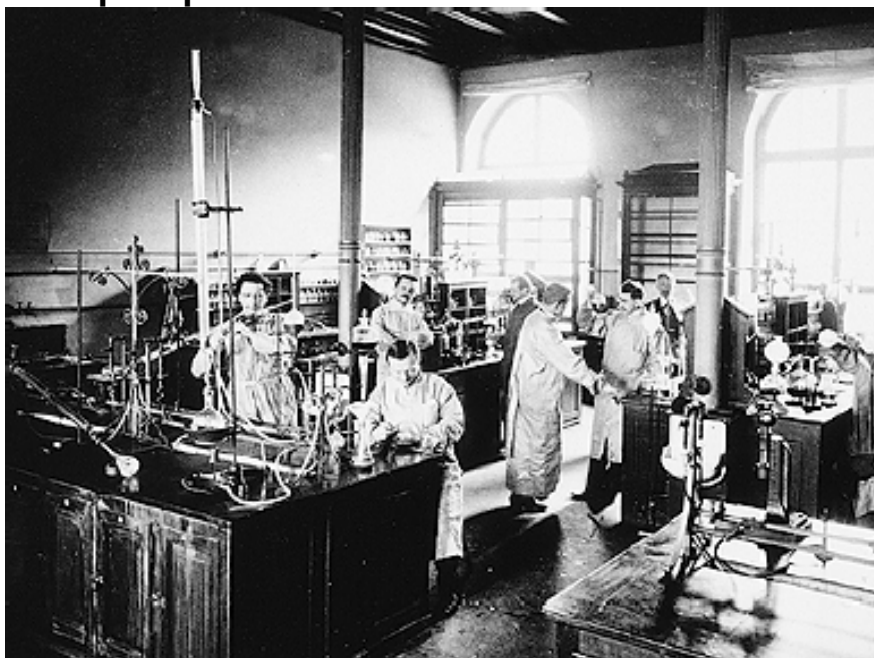


Методические рекомендации

Материалы этой карточки можно использовать при подготовке уроков по органической химии по темам «Ароматические углеводороды. Химические свойства бензола. Получение и применение ароматических углеводородов».

Портреты Ш.Фриделя и Д.Крафтса можно продемонстрировать на соответствующих уроках.

Лаборатория



Химическая лаборатория Штутгартского университета. Конец XIX века.

Что еще можно прочитать

Мусабеков Ю.С. Гавриил Гавриилович Густавсон. «Химия и жизнь», 1968, № 11, с. 46–49.

Гурович Р.Э. Долог путь до фенола... «Химия и жизнь», 1970, № 10, с. 89–91.

Задачи Соросовских олимпиад. «Химия и жизнь», 2000, № 11–12, с. 64–67.