



Н.Е. Кузнецова
Н.Н. Гага



КСЕНОН 131,30

И



МАГНИЙ 24,305

И

Я



ВОДОРОД 1,00794

10

КЛАСС

БАЗОВЫЙ УРОВЕНЬ



ФТОР 18,998



ЦИНК 65,38



УГЛЕРОД 12,011



СЕРУ 32,06



ВЕНТАНА
граф



Российский
учебник

А Л Г О Р И Т М У С П Е Х А

Н.Е. Кузнецова
Н.Н. Гара

X_e

И

M_g

И

Я

10

КЛАСС

Базовый уровень

Учебник для учащихся
общеобразовательных
организаций

Рекомендовано
Министерством образования и науки
Российской Федерации

5-е издание, стереотипное



Москва
Издательский центр
«Вентана-Граф»
2019

Дорогие старшеклассники!

В основной школе вы познакомились с важнейшей областью химической науки – неорганической химией, с её основными объектами: химическими элементами, веществами, химическими реакциями – и с её фундаментальными понятиями, законами и теориями. Вы изучали ведущие теоретические основы химии – периодический закон и Периодическую систему Д.И. Менделеева, а также электронную теорию строения веществ, которые будут необходимы вам и для изучения химии в старших классах. В 8–9 классах вы получили представление не только о теоретической, но и о прикладной стороне этой науки. Вы поняли огромную значимость данной науки, её проникновение во все области нашей жизни. Она позволила вам глубже познать окружающий мир, правильно применять вещества и материалы в быту. Полученные вами из курса химии в 8 и 9 классах знания, умения и своё позитивное отношение к миру веществ вы будете активно использовать при дальнейшем изучении химии в старших классах.

В 10 классе общеобразовательной школы вам предстоит изучать органическую химию, имеющую много общих понятий и теоретических представлений с неорганической химией, но в то же время – свою специфику и свой предмет изучения, которые выделяют её в самостоятельную область науки, очень тесно связанную с жизнью.

Кроме собственно химического содержания, направленного на усвоение основ органической химии, в курс химии для 10 класса авторами включены вопросы, обеспечивающие понимание научной картины природы; исторические сведения, отражающие этапы становления и развития органической химии как науки; экологические вопросы, связанные с производством и применением органических веществ, с современным синтезом важнейших органических соединений, которые имеют огромное практическое значение, с проблемами окружающей среды; вы познакомитесь с основами химии живого с опорой на знания курса биологии, с включением некоторых медицинских аспектов, отражающих участие органической химии в сохранении и преобразовании окружающей среды, жизни и здоровья человека, в формировании здорового образа жизни.

Учебник для 10 класса – двухуровневый. *Первый уровень* ориентирован на федеральный государственный образовательный стандарт базового уровня – его содержание является обязательным для всех учащихся.

Второй уровень предназначен для учеников, которые хотят более глубоко изучить отдельные вопросы школьного курса химии, а также для обучающихся средних профессиональных образовательных организаций нехимического направления. Этот материал дан шрифтом, отличным от основного.

После каждой главы учебника приводится дополнительный материал теоретического, прикладного, биохимического, медицинского и исторического характера, предназначенный всем любознательным ученикам.

Для актуализации знаний, служащих опорой для изучения нового материала, и выработки умений использовать их на практике в начале каждого параграфа вам предложены вопросы и задания, дифференцированные по уровню сложности.

Курс химии 10 класса начинается блоком теоретического материала о строении атома, состоянии электронов в атоме. На этой основе рассматривается строение органических соединений и их реакции, далее учебный материал разделов и тем изложен по принципу «от общего к частному». Для развития ваших творческих способностей в текст параграфов включены проблемные задания. Проверить, как усвоен материал, вам помогут помещённые в конце параграфов вопросы и задания, которые различаются по уровню сложности. В них включены межпредметные проблемы и комплексные творческие задания, которые дают возможность реализовать ваш творческий потенциал, повышают интерес к органической химии.

Обобщающие выводы в конце глав, выделение в конце параграфов основных понятий, которые должны быть обязательно усвоены, классификационные схемы, сравнительные и обобщающие таблицы способствуют пониманию и систематизации полученных знаний. Осознанно воспринять и усвоить учебный материал вам помогут рисунки, описания демонстрационных и лабораторных экспериментов, инструкции к практическим работам, алгоритмы решения качественных заданий и расчётных химических задач.

Вместе с тем вы должны понимать, что даже самый хороший учебник не обеспечит вам прочного и действенного усвоения данного курса, если в процессе его изучения вы не будете систематически работать самостоятельно над овладением этого курса химии, используя материалы дополнительной литературы, Интернета. Только в этом случае вы сможете свободно оперировать знаниями и применять их для решения разнообразных задач и проблем, а химия станет понятной, интересной и нужной независимо от того, какую вы выберете профессию.

Авторы учебника желают вам успехов в изучении увлекательного курса органической химии!



Теоретические основы органической химии

Глава 1. Введение в органическую химию

§1

Органическая химия. Отличительные признаки органических соединений

? Какие органические вещества вам известны из повседневной жизни? Приведите примеры некоторых органических веществ. В чём их сходство?

Углерод — уникальный химический элемент, имеющий огромное значение в жизни природы. Углерод образует множество органических соединений. В настоящее время их число достигло почти 10 млн и продолжает расти. Всё живое на нашей планете — это мир элемента углерода. Начальным этапом появления жизни было первичное образование на земной поверхности **органических веществ**, из которых состоят все без исключения живые существа. Химия жизни — это химия углерода.

Из органических веществ состоит весь растительный и животный мир. Углеродные соединения составляют разнообразнейшие белки, жиры, углеводы, витамины, входящие в состав клеток и тканей живых организмов. Они являются основным компонентом пищи человека. Многие органические вещества и материалы стали необходимы людям.

Органическая химия прошла длительный путь исторического развития.

С древних времён человек использовал органические вещества для своих нужд. Позже он стал изучать их, постепенно создавая базу для возникновения органической химии как науки.

Такие органические вещества, как сахар, крахмал, жиры, спирт, уксус, природные красители и др., были известны человечеству с глубокой древности. Многие органические соединения были получены в Средние века. Но наиболее интенсивно открытие, изучение и получение новых веществ, особенно таких, которые не существуют в природе, происходило в последние столетия, когда органическая химия превратилась в самостоятельную науку. Иссле-



довательская деятельность учёных направлялась на поиск новых путей синтеза органических веществ, а также на развитие теоретических представлений об их строении и свойствах, о закономерностях протекания их химических реакций.

Органическая химия — большая самостоятельная область химии. Как наука она представлена постоянно развивающейся системой знаний о многочисленных и разнообразных соединениях углерода.

Поэтому, прежде чем приступить к систематическому изучению курса органической химии, следует уточнить, что же является предметом её исследования.

Предметом органической химии являются органические вещества, их строение и свойства, химические реакции, методы изучения и получения, а также возможные области практического применения этих веществ.

Чтобы понять и лучше усвоить, чем занимается органическая химия, важно дать её определение.

Органическая химия — раздел химической науки, изучающий соединения углерода и их превращения, за исключением простых соединений этого элемента (оксидов углерода — CO , CO_2 , угольной кислоты и её солей).

В истории имели место разные определения этой науки.

Термин «органическая химия» впервые ввёл в науку известный шведский химик Й. Берцелиус в 1808 г., понимая под её предметом химию соединений углерода, а в 1889 г. немецкий химик К. Шорлеммер определил органическую химию как химию углеводов и их производных.

Это и другие определения данной науки не являются строгими, так как трудно установить чёткую границу между неорганическими и органическими веществами, что подтверждают и их генетические связи. Кроме того, в состав органических веществ наряду с углеродом входит водород, часто — кислород и азот и несколько реже — галогены, сера, фосфор и другие химические элементы. В настоящее время активно развивается химия металлоорганических соединений, имеющих большое практическое значение. Вместе с тем выделение органической химии в самостоятельную науку оказалось целесообразным, поскольку органические соединения и их реакции имеют свои особенности по сравнению с неорганическими веществами, а органическая химия имеет свой предмет, теории, специфические методы исследования и свой особый язык описания, т. е. она приобрела статус самостоятельной современной науки.

Органическая химия как химия углеродных соединений на современном этапе её развития переживает бурный период своего расцвета. Органические соединения составляют в настоящее время самую обширную область известных веществ, которых сейчас уже почти 100 млн, в то время как неорганических веществ менее 1 млн. Органические вещества представлены соединениями, непосредственно созданными природой, но в ещё большей степени — синтетическими, созданными умом и руками человека. Большинство из них не встречается в природе.

Стремительному росту числа органических соединений способствует научно-технический и социально-экономический прогресс, вызывающий интенсивное развитие науки и промышленных технологий, а также постоянно растущие потребности человека в пище, одежде, лекарствах, обуви, тепле, в обустройстве жилища и т. д. Велики потребности в органических веществах различных производств, сельского хозяйства, строительства, культуры, индустрии развлечений, информационных и телекоммуникационных технологий, охраны окружающей среды и прочих областей жизнедеятельности. Удовлетворение всё возрастающих потребностей уже немислимо без разнообразных полимерных материалов (красителей, фармацевтических препаратов, пищевых добавок, новых моющих средств, нефтепродуктов и др.).

Задание. Приведите примеры применения органических соединений: а) в сельском хозяйстве; б) в промышленности; в) в быту; г) в искусстве; д) в медицине.

Число органических веществ и материалов быстро растёт также благодаря такому характерному для этой науки методу, как **органический синтез**.

На примере органической химии и технологии производства органических соединений особенно очевидна роль химии в создании «второй рукотворной природы», т. е. таких веществ и материалов, которые крайне необходимы современному человеку, но которые не созданы в природе, — они синтезированы человеком.

Задание. Приведите примеры синтетических веществ и материалов, важных для жизни человека, но не имеющих аналогов в природе.

Без органической химии и химической технологии человечество уже не может существовать. Вместе с тем возрастающие потребности и зависимость человека от продуктов химической промышленности имеют негативные последствия. Происходит загрязнение окружающей среды твёрдыми, жидкими и газообразными отходами органического происхождения, что создаёт серьёзные экологические проблемы. Но надо знать, что только *химия создаёт средства для очистки окружающей среды от производственных загрязнений и бытовых отходов*. Химические знания необ-

ходими каждому современному человеку, чтобы правильно ориентироваться и вести себя в мире окружающих его веществ, охранять здоровье и природу. В современных условиях жизни знания органической химии являются элементом как химической, так и общей культуры человека.

Для ориентации в мире веществ рассмотрим отличительные признаки органических соединений.

Задание. Проанализируйте качественный состав следующих органических веществ: C_2H_6 ; C_2H_5-OH ; $C_6H_5-NO_2$; CH_3-Cl ; CH_3-NH_2 . Какие элементы входят в состав этих соединений и сколько их?

Органические вещества состоят из малого числа элементов, одним из которых обязательно является *углерод*.

Проблема. Почему элемент углерод образует множество соединений?

В состав органических соединений, кроме углерода, почти всегда входит водород, часто кислород, азот, а иногда сера, фосфор. Эти элементы названы **органогенами** — из их атомов образованы молекулы органических веществ, составляющих основу жизни: белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, витаминов и др. Органогены (C, H, N, P, O, S) имеют свои особенности и функции в организме.

Водород в живых системах встречается либо в связанном виде с другими органогенными элементами, либо в виде катиона H^+ — носителя кислотных свойства в обменных и окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в организме.

Углерод в органических соединениях образует достаточно прочные ковалентные связи как между своими атомами, так и с атомами других элементов. В углеродсодержащих соединениях элемент углерод — главный органоген.

Азот как элемент образует прочную молекулу азота N_2 . Из-за высокой стабильности молекулярного азота большинство живых существ его не усваивают. В то же время атомы азота — необходимый компонент аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, а также других органических веществ.

Задание. Используя знания биологии и химии, вспомните, как происходит усвоение азота живыми организмами. Как называется этот процесс и каковы пути его осуществления?

Фосфор в природе встречается в основном в составе минералов в горных породах в виде фосфатов. Процессы природного выветривания выщелачивают фосфор из горных пород, и тот попадает в почву, где используется расте-

ниями и бактериями. В живых организмах фосфаты играют две важные роли: служат структурным компонентом скелета, клеточных мембран и нуклеиновых кислот, а также аккумулируют и переносят энергию к протекающим в организме процессам.

С развитием химии стали получать органические соединения, содержащие и многие другие элементы (практически все элементы Периодической системы). Соединения, в которых атом углерода связан ковалентной химической связью с атомами металлов и некоторых неметаллов, были названы **элементоорганическими**.

Итак, небольшое число химических элементов образует великое множество органических соединений. Обязательным химическим элементом является углерод, соединённый преимущественно с другими элементами-органогенами, и, как правило, водород.

Одна из отличительных особенностей органических соединений заключена в своеобразном их отношении к нагреванию. Их температуры плавления, в отличие от многих неорганических соединений, низкие, они легко плавятся.

Проблема. Как экспериментально отличить органическое вещество от неорганического?

Органические вещества имеют молекулярное строение и хорошо горят. Проведём опыт, используя горючесть органических соединений (рис. 1).

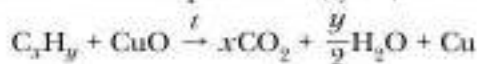


Смешайте выданное вам органическое вещество (например, парафин, вазелин и др.) с порошком оксида меди(II) и поместите смесь в сухую пробирку. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом. Пробирка с исходными веществами должна быть закреплена в штативе с небольшим наклоном. Пробирку со смесью осторожно нагревайте в пламени спиртовки и лишь затем опустите газоотводную трубку в другую пробирку, на $\frac{1}{4}$ заполненную известковой водой – насыщенным раствором гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (см. рис. 1). Что наблюдаете? Какую роль в данном



эксперименте играют оксид меди и гидроксид кальция? Какие элементы, входящие в состав органического вещества, вы обнаружили с помощью этого опыта? Когда вы обнаружите слой восстановленной меди, нагревание прекратите, и только поднимая ланку штатива, выньте газоотводную трубку из пробирки с известковой водой. Почему это надо сделать именно так?

По помутнению известковой воды вы могли определить, что при прокаливании органического вещества выделился углекислый газ, следовательно, в его составе был *углерод*. По каплям воды, которая сконденсировалась на стенках нагреваемой пробирки, можно сделать вывод о наличии в составе испытуемого вещества *водорода*. Это превращение органического соединения можно выразить следующей схемой:



Если вещество состоит не только из элементов углерода и водорода, остальные его составные части **минерализуются**, т. е. переходят в неорганические соединения. Содержащиеся в нём такие элементы, как сера, фосфор и др., обычно обнаруживаются с помощью качественных реакций на соответствующие им ионы.

На основе результатов *качественного и количественного анализа* вещества можно установить его молекулярную формулу. Приведём пример такой расчётной задачи.

Задача

При сжигании газообразного углеводорода с плотностью по водороду 21 получено 8,4 л оксида углерода (IV) (н. у.) и 6,75 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Дано:
 $V(CO_2) = 8,4 \text{ л}$
 $m(H_2O) = 6,75 \text{ г}$
 $D_{H_2}(C_xH_y) = 21 \text{ (н. у.)}$

Найти:
 значения x и y ;
 установить формулу
 C_xH_y

Решение:

$$C_xH_y + O_2 \xrightarrow{8,4 \text{ л} \quad 6,75 \text{ г}} CO_2 + H_2O$$

$$22,4 \text{ л} \quad 18 \text{ г}$$

$m(C):$ 22,4 л CO_2 – 12 г С
 8,4 л CO_2 – x г С
 $x = 4,5 \text{ г}$

$m(H):$ 18 г H_2O – 2 г Н
 6,75 г H_2O – y г Н
 $y = 0,75 \text{ г}$

$$x : y = \frac{4,5}{12} : \frac{0,75}{1} = 0,375 : 0,75 = 1 : 2,$$

следовательно, простейшая формула CH_2 ;

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M}{2}; M = 2 \cdot D_{\text{H}_2}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \cdot 21 = 42 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CH}_2) = 14 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{CH}_2)} = \frac{42}{14} = 3,$$

следовательно, молекулярная формула C_3H_6 .

Ответ: C_3H_6 .

Молекулы органических веществ образованы достаточно прочными ковалентными связями, следовательно, эти вещества весьма устойчивы.

У многих органических соединений *молекулы неполярные*. Такие соединения плохо растворимы в воде и хорошо – в неполярных растворителях. Они, как правило, *не являются электролитами*. Есть среди органических веществ и такие, которые относятся к электролитам (например, карбоновые кислоты и их соли).

И наконец, необходимо ещё раз отметить *важную биологическую роль органических соединений*. Часть из них являются непосредственными носителями, участниками или продуктами процессов, протекающих в живых организмах. Они также могут быть ферментами, гормонами, витаминами – биологическими катализаторами, инициаторами и регуляторами этих процессов. Биологические функции органических соединений также обусловлены строением и реакционной способностью биологически значимых органических соединений.

В живом организме протекает множество химических реакций. Совокупность этих реакций называется **обменом веществ**, или **метаболизмом**. Вещества, образующиеся в клетках, тканях и органах растений и животных в процессе метаболизма, называются **метаболитами**. Тесная связь химии, особенно органической, с биологией и медициной имеет длительную историю. Глубокое взаимопроникновение этих наук на современном уровне их развития приводит к появлению новых направлений их взаимодействия, многих новых веществ (биополимеров, биорегуляторов и др.), новых наук интегративного характера.

Выводы

1. Многообразие органических соединений обеспечивается небольшим числом элементов-органогенов.
2. Органические соединения имеют прочные ковалентные связи, обуславливающие химическую природу этих соединений и их свойства.
3. Как молекулярные вещества, органические соединения легкоплавки, а при более сильном нагревании, как правило, происходит их обугливание или они полностью разлагаются.
4. Большинство органических веществ малополярны, неэлектролиты, плохо растворяются в воде и хорошо – в неполярных неводных растворителях (бензине, бензоле и др.).
5. Органические вещества в живой клетке выполняют разнообразные биологические функции.

Основные понятия

Органические вещества • Органическая химия • Элементы-органогены • Особенности органических соединений

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества относятся к органическим и откуда происходит это название?
- ▲ 2. Раскройте особенности состава и строения органических веществ.
- 3. Приведите примеры органических веществ природного и синтетического происхождения и укажите области их применения.
- 4. Как экспериментально можно установить элементный состав и молекулярную формулу органических соединений?
- 5. Укажите отличительные особенности органических соединений и причины их проявления.
- 6. При сгорании алкана массой 4,4 г образовался оксид углерода (IV) объёмом 6,72 л (н. у.) и 7,2 л водяных паров. Плотность алкана равна 1,97 г/л. Вычислите его молекулярную формулу. Соотнесите эту задачу с той, которая дана в параграфе.
- ★ 7. Опираясь на знание особенностей органических веществ, предложите способ удаления пятна от смолы с одежды из хлопчатобумажной ткани.



История зарождения и развития органической химии

(Дополнительный материал к главе 1)

На этапе раннего эмпирического периода своего развития (середина XVII — конец XVIII в.) органическая химия, по определению Й. Берцелиуса, была химией «растительных и животных веществ». В этот период был накоплен большой фактологический материал, но ещё не возникли теоретические представления для его обобщения и объяснения. Изучение веществ ограничивалось эмпирическим описанием. Основной причиной, побуждающей к изучению органических веществ на этом этапе, была необходимость в их практическом использовании (получение из природных источников красителей, масел, смол, жиров, спирта, вина и др.). С древних времён были известны процессы приготовления вина из виноградного сока, хмельных напитков из мёда путём брожения. Развивалось и другое направление практического использования природных веществ — **ятрохимия**, или **медицинская химия**, основателем которой был врач эпохи Возрождения Парацельс (1493–1541). Он изучал лекарственное действие различных органических веществ и считал химическими все происходящие в организме процессы. Поиски лекарственных начал в природном сырье привели к открытию многих неизвестных в те времена органических веществ: эфирных масел, древесного уксуса, получаемого путём сухой перегонки дерева, виннокаменной кислоты из осадка, выпадающего при хранении виноградного сока, и др.

Следующим был **аналитический период** развития органической химии (конец XVIII — середина XIX в.). Развивались экспериментальные методы изучения полезных веществ. С их помощью производились исследования по установлению состава веществ, в результате которых стало очевидным, что все органические вещества содержат углерод. Экспериментальные методы способствовали выделению из растений таких органических соединений, как щавелевая, яблочная, лимонная и другие кислоты, а также веществ, являющихся продуктами жизнедеятельности животных (мочевая кислота и др.). К середине XVIII в. из животных и растительных организмов было выделено значительное количество веществ. Они имели много общего с неорганическими веществами, но заметно отличались от них. В начале XIX в. Й. Берцелиус в своём руководстве по химии провёл чёткую грань между неорганическими и органическими веществами. Однако он считал, что последние синтезируются только в живых организмах под действием «**жизненной силы**», а потому такие вещества в лаборатории синтезировать нельзя.

Ошибочность таких взглядов на природу и происхождение органических веществ была доказана уже в первой половине XIX в. синтезом многих органических веществ. В этот период началось бурное **развитие органического синтеза**, ознаменовавшее собой новый этап в органической химии. В 1828 г.

немецкий химик Ф. Вёлер синтезировал органическое вещество — мочевину. Быстро развивающийся органический синтез позволил получать и более сложные органические вещества: жиры, сахаристые вещества и др. Органический синтез постепенно становился важнейшим методом получения и исследования органических веществ.

С накоплением знаний об органических веществах всё яснее становилась необходимость объяснения их природы. Первые такие попытки были сделаны ещё в 20—30-х гг. XIX в. Й. Берцелиусом с помощью его **теории радикалов**. Эта теория рассматривала органическое соединение как состоящее из двух частей, которые учёный называл радикалами.

В 40—50-х гг. того же века теорию радикалов сменила **теория типов** французского химика Ф. Жерара. Сторонники теории типов каждое органическое соединение представляли как целое, а не состоящее из двух частей. Кроме того, все органические вещества они рассматривали как производные простейших неорганических веществ: водорода, хлорида водорода, воды, аммиака. Но внутреннее строение молекул, по их мнению, было в принципе непознаваемо. Помимо этих известных теорий, существовало немало других, но и они не давали ответа на основные вопросы: каково строение органических соединений и как зависят свойства веществ от их строения? Накапливались данные о том, что разные вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но различаются по свойствам. Такие вещества Берцелиус назвал **изомерами**. Явление изомерии наблюдалось и в неорганической химии.

Однако теоретические представления первой половины XIX в. не позволяли объяснить явление изомерии и решить задачу выявления зависимости свойств веществ от их состава и строения.



Химия как наука не стояла на месте. В 50-х гг. XIX в. благодаря работам многих учёных в науку вошло понятие «валентность», что позволило уточнить формулы многих неорганических и органических соединений, была установлена четырёхвалентность углерода, утвердилась идея о возможности атомов углерода связываться между собой и образовывать цепи. Эти теоретические положения сыграли исключительно важную роль в развитии органической химии и теории химического строения.

Наука нуждалась в систематизации множества накопленных фактов и новой теории, способной обобщать, предсказывать, объяснять и описывать свойства веществ на основе их строения. Такой теорией стала **теория химического строения**, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым. Ещё при жизни учёного многие положения этой теории нашли развитие в трудах его учеников, в первую очередь В.В. Марковникова, который разрабатывал его идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Развитию теории химического строения способствовали также работы многих зарубежных учёных. Теория химического строения прочно вошла в науку и стала фундаментом не только органической, но и неорганической химии. Эта теория способствовала быстрому развитию органи-

ческой химии. Уже в конце XIX — начале XX в. органическая химия стала основой многих отраслей промышленности — анилинокрасочной, коксохимической, взрывчатых веществ, фармацевтической и др.

В XX в. начался современный период развития органической химии, характеризующийся активным внедрением в науку физико-химических методов. Это способствовало интенсификации исследований, получению качественно новой информации, углубляющей представление о строении и свойствах органических соединений. В этот период идёт формирование новых самостоятельных направлений: химии элементоорганических, высокомолекулярных, гетероциклических соединений, нанохимии и др.

Задания

-  1. Если вы хотите подробнее узнать о жизни и научной деятельности учёных, которые указаны в тексте, прочтите книгу: *Волков В.А., Вонский В.А., Кузнецова Г.И.* Выдающиеся химики мира : биографический справочник. — М. : Высшая школа, 1991; или ознакомьтесь в Интернете с биографиями этих учёных.
-  2. Подготовьте в электронном виде реферат по истории органической химии или её отдельных периодов.

Глава 2. Теория строения органических соединений

Теория (от греч. *theoria* – «исследование») – это система обобщённых знаний, объясняющих те или иные стороны действительности. Ядро любой теории составляют её основные понятия и законы, а суть теории выражают её основные положения. Теория является важным инструментом научного познания, направлена на обобщение, систематизацию, объяснение и предсказание явлений. Изученная и усвоенная теория становится средством добывания новых знаний.

§2

Теория химического строения А.М. Бутлерова



Какие теории химии известны вам из основной школы? Какое значение они имели для развития химии?

К концу 50-х гг. XIX в. органическая химия накопила массу фактов об органических веществах и их свойствах. Методом экспериментального анализа были определены качественный и количественный состав многих природных органических соединений и их молекулярные формулы. Но этот материал не был достаточно систематизирован. Некоторые особенности органических соединений (они рассмотрены в § 1) не находили объяснения на основе имеющихся в то время теоретических представлений. Учёных смущало и то, что многие органические соединения имели несколько химических формул. Например, хорошо известной уксусной кислоте приписывали два десятка формул.

В науке насущными стали вопросы: являются ли молекулы органических веществ беспорядочным нагромождением атомов, или же они имеют упорядоченное строение, и можно ли его установить путём экспериментального исследования веществ?

Большинство химиков середины XIX в. вообще отрицали возможность познать структуру органических веществ. Теории, которая могла бы объяснить структуру молекул, ещё не было. Но база для этого была уже создана. Так, Э. Франкланд ввёл понятие «валентность». Ф. А. Кекуле и А. Кольбе определили четырёхвалентность углерода и одновременно с А. Купером установили способность углерода образовывать углеродные цепи. Они предложили связи между атомами углерода обозначать чертой (C—C). Но эти учёные отрицали возможность устанавливать истинное строение органических соединений по их химическим превращениям. Убеждённым сторонником познаваемости строения органических веществ был А.М. Бутлеров.

К 50-м гг. XIX в. острой стала задача выявления зависимости свойств веществ не только от состава, но и от их строения. Требовалась теория, способная обобщить и систематизировать накопленный материал, объяснить строение органических веществ. Её отсутствие заметно тормозило развитие науки.

Такую теорию в 60-е гг. создал известный русский химик Александр Михайлович Бутлеров, назвавший её *теорией химического строения*. Основную идею и положения своей теории А.М. Бутлеров сформулировал в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества». *Под химическим строением он понимал последовательность соединения атомов в молекулах.*

При создании теории учёный опирался на известные к тому времени представления о четырёхвалентности атома углерода, способности его атомов соединяться между собой, образуя углеродные цепи, а также на уже разграниченные понятия «атом» и «молекула». А.М. Бутлеров отмечал, что чёткие представления о химической частице и определение понятий «атом» и «молекула» были самым существенным успехом химии, позволившим перейти к выявлению химического строения веществ.



Александр
Михайлович Бутлеров
(1828–1886)

В создании своей теории А.М. Бутлеров исходил из научных и философских представлений о реальном существовании атомов и молекул, о возможности познания химической связи между атомами. Большое значение имел учёт особенностей элемента углерода и его соединений. Бутлеров доказал, что строение молекулы можно установить опытным путём, изучая превращение вещества, и, наоборот, зная строение молекулы, можно предсказать свойства вещества. Главным в создании теории было познание внутренней структуры молекул, которую учёный называл «химическим строением». Важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь в молекулу в определённой последовательности и согласно их валентности, взаимно влияют друг на друга. Взаимное влияние атомов изменяет и их собственную природу. Например, вам уже известно, что свойства атома водорода в соединениях HCl , H_2O , NH_3 в водных растворах существенно различны. Так же можно сравнить между собой и органические вещества, имеющие одинаковые элементы или группы атомов, но по-разному связанные между собой и влияющие друг на друга.

В основу теории химического строения были положены фундаментальные понятия: «химические частицы (атомы, молекулы)», «валентность», «химическое строение», «изомерия».

Основные положения теории химического строения

1. Атомы в молекулах соединены в определённой последовательности химическими связями. А. М. Бутлеров под химическим строением понимал порядок (последовательность) соединения атомов. В настоящее время понятие *химическое строение* рассматривается глубже. Под ним также понимается взаимное расположение атомов в пространстве. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов в молекулу происходит в соответствии с их валентностью. Валентность углерода в органических веществах равна IV.

3. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от того, в каком порядке атомы в молекуле соединены, т. е. от химического строения их молекул.

4. Многие органические вещества способны к изомерии.

5. Порядок связи атомов (химическое строение молекул) можно изучать и устанавливать химическими методами.

6. Атомы или группы атомов в молекуле *взаимно влияют друг на друга*, что сказывается на реакционной способности молекулы. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой. Это положение в равной степени относится как к органическим, так и к неорганическим веществам.

Следствия теории химического строения

- Возможность предсказывать химические свойства и пути синтеза веществ, установить для каждого органического вещества истинную формулу.

- Объяснение явления изомерии, взаимного влияния атомов в молекулах и других свойств.

- Возможность систематизировать огромный практический материал, предсказывать существование новых веществ и пути их получения.

Изомерия. Важным положением теории А. М. Бутлерова является объяснение способности многих органических веществ к изомерии, установление причины этого явления. Утверждению этого положения теории способствовало предсказание Бутлеровым существования двух *изомеров бутана с общей формулой* C_4H_{10} : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (нормальный бутан) и $CH_3-CH-CH_3$ (изобутан) – с последующим синтезом предсказанного изо-



бутана.

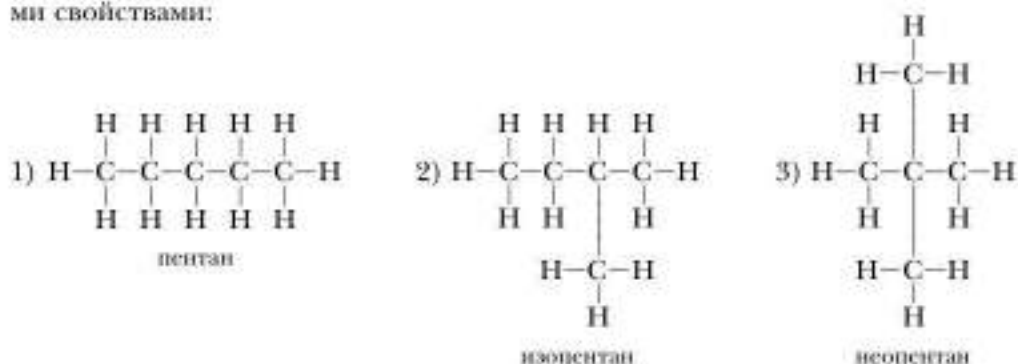
Предсказание и синтез изомера бутана стали блестящим подтверждением правильности теории Бутлерова и выявили её *основные функции* – *объяснение* и *прогнозирование*.

А. М. Бутлеров вскрыл причину изомерии. Она состоит в том, что вещества с одинаковой общей формулой могут иметь разную последовательность соединения атомов в молекуле, т. е. различаться *химическим строением*. Позже такие соединения были названы *структурными изомерами*.

Структурная изомерия – это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но отличающихся последовательностью связывания атомов в молекуле, а следовательно, строением и свойствами.

Каждой теории химии присущ свой *научный язык* (символика, номенклатура, терминология). Для изображения структурных изомеров А.М. Бутлеров использовал структурные формулы, которые отражают химическое строение молекул, т. е. последовательное соединение их атомов, и подтвердил, что каждое вещество имеет только одну структурную формулу.

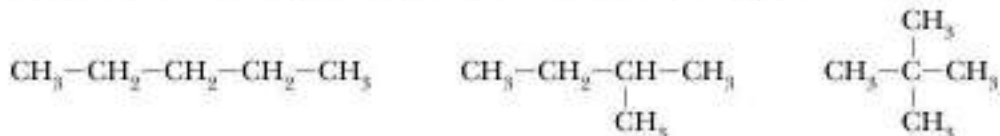
Например, вещества с молекулярной формулой C_5H_{12} можно изобразить следующими структурными формулами, которые отражают строение трёх разных соединений, отличающихся друг от друга физическими и химическими свойствами:



Исходя из этого примера можно сделать следующий вывод.

Структурные формулы отражают только последовательность соединения атомов в молекуле, но не показывают, как эти атомы расположены в пространстве.

Структурные формулы часто используют в сокращённом варианте, что более удобно для обзора химического строения органических соединений. Например, эти же формулы изомеров пентана можно представить так:



Для соединений с длинными углеродными цепями существуют ещё более короткие варианты написания структурных формул. Например, пентан можно обозначить формулой $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$.

Номенклатура органических соединений. При изучении органических соединений разных классов, радикалов и других частиц используется *номенклатура органических соединений*. Теория химического строения послужила её упорядочению.

Номенклатура — это часть языка науки, представленная системой правил, позволяющей дать каждому соединению однозначное название и осуществлять презентацию веществ в словесной форме.

Номенклатура основывается на знании классов органических соединений (см. рис. 13, с. 47).

Номенклатура помогает отличать элементы, вещества и частицы друг от друга. Вы будете постоянно использовать в единстве химические формулы и уравнения, номенклатуру и терминологию, дополняющие друг друга.

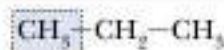
В современной органической химии и в процессе её изучения для наименования соединений используется несколько номенклатур: историческая, рациональная, однако общепризнанной является международная систематическая номенклатура IUPAC (ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Историческая (тривиальная) номенклатура, возникшая ещё в древние времена, присваивала веществам названия преимущественно по их происхождению (муравьиная, яблочная, янтарная, щавелевая, винная кислоты, древесный спирт, мочевина и т. д.). Исторические названия наиболее распространённых в быту веществ используются и в наше время.

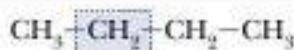
По мере развития химии историческую номенклатуру сменила рациональная.

Рациональную номенклатуру целесообразно применять для простейших углеводородов с разветвлённой цепью. Например, все предельные углеводороды рассматривают как производные метана, где один или все четыре атома водорода замещены на одновалентный радикал. При этом атом углерода, связанный с одним атомом углерода, называется *первичным* ($-\text{CH}_3$),

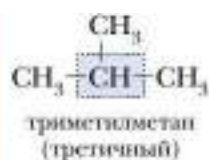
с двумя — *вторичным* ($-\text{CH}_2$), с тремя — *третичным* ($-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}$), с четырьмя — *четвертичным* ($-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-$).



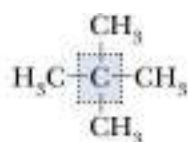
этилметан
(первичный)



метилэтилметан
(вторичный)



триметилметан
(третичный)



тетраметилметан
(четвертичный)

Рациональная номенклатура позволяет сравнительно легко называть простые вещества, и мы будем использовать её при изучении таких соединений, но она весьма затрудняет составление названий сложных веществ и разных изомеров. Поэтому ведущей в современной органической химии является международная номенклатура IUPAC.

В основу **международной номенклатуры IUPAC** положены названия предельных углеводородов. Класс соединений согласно этой номенклатуре обозначается функциональным окончанием или суффиксом. Для обозначения предельных углеводородов используется суффикс *-ан* (пропан C_3H_8), для этиленовых *-ен* (пропен C_3H_6), для ацетиленовых *-ин* (пропин C_3H_4), для спиртов *-ол* (пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$), для альдегидов *-аль* (пропаналь $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CHO}$), для кислот *-овая* (пропановая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$).

Далее мы покажем принципы составления названий и формул органических соединений на более простых, знакомых вам соединениях, преимущественно на углеводородах и их изомерах.



Правила составления названий органических соединений

1. Выбирают главную цепь — самую длинную непрерывную углеродную цепь, которая содержит функциональную группу или характерную для углеводородов двойную либо тройную связь.
2. Нумерация углеродных атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе заместитель, или функциональная группа, или кратная связь.
3. Положение углеводородного радикала обозначается цифрой, показывающей номер атома углерода главной цепи, с которым сочленяется этот радикал.
4. Называют предельный углеводород, соответствующий главной цепи, и изменяют или прибавляют суффикс, соответствующий данному классу соединений.
5. Углеводородные остатки или радикалы, находящиеся в боковой цепи, рассматриваются как заместители водородных атомов в главной цепи. Заместителями могут быть галогены и некоторые функциональные группы, например аминогруппа —NH_2 , нитрогруппа —NO_2 и др.

Название = префикс + корень + суффикс

функциональные группы (кроме старшей), радикалы

главная углеродная цепь или радикал

старшая (характеристическая) или функциональная группа, кратные связи

Корень — его название зависит от количества атомов углерода в цепи:

C_1 — «мет»; C_2 — «эт»; C_3 — «проп»; C_4 — «бут»; C_5 — «пент»; C_6 — «гекс»; C_7 — «гепт»; C_8 — «окт»; C_9 — «нон»; C_{10} — «дек».

Суффикс указывает на определённый вид связи атомов углерода в соединении:

$—C—C—$ (алканы) **-ан**; $>C=C<$ (алкены) **-ен**; $>C\equiv C<$ (алкины) **-ин**.

Префикс используется в названиях более сложных соединений для обозначения каких-либо атомов или групп, входящих в их состав.

Кроме префикса, корня и суффикса, для составления названий сложных соединений используют локанты и множительные приставки.

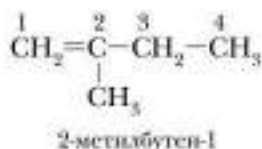
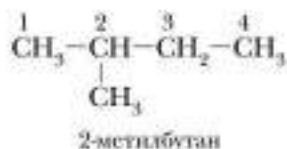
Локанты — цифры или буквы, которые указывают положение заместителей и кратных связей, они могут ставиться перед префиксом или после суффикса.

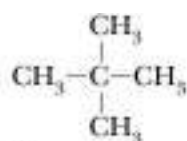
Множительные приставки указывают число одинаковых заместителей или кратных связей:

два — «ди-»; три — «три-»; четыре — «тетра-»; пять — «пента-»; шесть — «гекса-»; семь — «гепта-»; восемь — «окта-»; девять — «нано-».

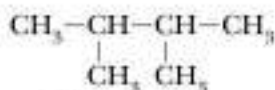


Приведём примеры составления названий углеводородов:





2,2-диметилпропан



2,3-диметилбутан

Для раскрытия содержания той или иной теории и реализации её функций важно придерживаться определённого плана, или алгоритма, её описания.

План-характеристика теории

1. Предпосылки создания теории (исторический аспект).
2. Экспериментальная база и фундаментальные понятия теории.
3. Суть теории и её основные положения, их формулирование.
4. Следствия теории, её функции.
5. Доказательства действенности теории.
6. Границы применения теории.
7. Аппарат её описания (химический язык и модели конкретной теории).
8. Значение теории для науки и практики, дальнейшее её развитие.

Теория химического строения А.М. Бутлерова прочно вошла в науку и приобрела большое научное и практическое значение. Она стала важнейшей частью теоретического фундамента органической химии, руководящей основой всех её исследований. По своей значимости теория химического строения сопоставима с Периодической системой химических элементов Д.И. Менделеева. Подобное признание вклада А.М. Бутлерова в науку и оценку его теории сделал дважды лауреат Нобелевской премии, крупнейший химик XX в. Л. Полинг: «Среди великих химиков мира я хотел бы назвать также Бутлерова (наряду с Менделеевым), установившего, что каждое вещество состоит из молекул, имеющих различную структуру, которая определяет качество вещества» (1975).

Теория химического строения обеспечила бурный расцвет синтеза органических веществ и химической промышленности. Как фундаментальная теория она нашла своё дальнейшее развитие на основе новых данных о строении и свойствах органических веществ и современных методов их исследования.

Выводы

1. Стержнем теории А.М. Бутлерова является понятие «химическое строение», под которым понимается последовательность соединения атомов в соответствии с их валентностью, их взаимное влияние друг на друга.
2. Основная идея теории – зависимость свойств органических веществ от их химического строения (что в равной степени относится и к неорганическим соединениям). Сущность теории раскрывают её основные положения.
3. Химическое строение органических соединений кратко и однозначно отражают структурные формулы и дополняющая их номенклатура. Каждое вещество имеет только одну структурную формулу.
4. Важнейшей функцией теории является объяснение явлений. Теории также присущи функции обобщения, прогнозирования и систематизации.
5. Каждое вещество любого класса имеет своё название. Для наименования органических соединений применяют разные номенклатуры: тривиальную (историческую), рациональную и международную систематическую (IUPAC).
6. Для написания названий и формул соединений следует знать правила их составления.


Основные понятия

Теория химического строения • Химическое строение • Структурная изомерия • Структурная формула • Номенклатура

Вопросы и задания

- ▲ 1. Раскройте основные исторические этапы создания теории химического строения.
- ▲ 2. Изложите основные положения и следствия теории химического строения.
- 3. Составьте структурные формулы: а) углеводорода пентана C_5H_{12} ; б) сероводорода; в) оксида углерода (IV). Какую информацию о химическом соединении они несут?
- 4. Назовите следующие соединения по номенклатуре IUPAC:
$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_3 \\ | \quad | \\ Cl \quad OH \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$
- 5. При сжигании 5,6 л органического вещества получили 16,8 л оксида углерода (IV) (н. у.) и 13,5 г паров воды. Плотность этого

вещества равна 1,187 г/л. Выведите молекулярную формулу органического вещества.

-  6. Какое значение имела теория химического строения для науки и практики? Используя дополнительную литературу и другие источники информации, составьте тезисы кратких сообщений по этому вопросу (по выбору).

Жизнь, научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова

(Дополнительный материал к главе 2)

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в городе Чистополе. Химией и биологией начал увлекаться ещё в гимназии, которую окончил в 1844 г. По окончании гимназии Бутлеров поступил на естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета.

В первые университетские годы он увлекался биологией, но затем, под влиянием лекций известных химиков, профессоров Казанского университета К. Клауса и Н.Н. Зинина, внимание которых обратил на себя с первых занятий, заинтересовался химией и стал серьёзно изучать её. В 1849 г. Бутлеров окончил Казанский университет в звании кандидата наук и был оставлен при университете. Едва достигнув 22 лет, Бутлеров приступил к преподавательской и научной деятельности. В 1850–1851 гг. А.М. Бутлеров выполнил и защитил магистерскую диссертацию по теме «Об окислении органических соединений», получил степень магистра, звание адъюнкта и стал старшим преподавателем химии данного университета. Одновременно с чтением курса химии и работой в лаборатории он завершил докторскую диссертацию по теме «Об эфирных маслах», защитил её в Московском университете в 1854 г. и был утверждён в учёной степени доктора химии. Большое влияние на Бутлерова оказал Н.Н. Зинин, который в это время был уже профессором химии Медико-хирургической академии в Петербурге.

Летом 1857 г. Бутлеров посетил химические лаборатории виднейших химиков в Париже и Берлине. В Париже было в то время организовано химическое общество. Бутлеров был избран его членом и активно участвовал в его работе.

В 1861 г. А.М. Бутлеров на собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере выступил со своим знаменитым докладом «О химическом строении веществ». Этот доклад был затем опубликован на немецком и русском языках.

В Казанском университете Бутлеров переоборудовал химическую лабораторию. Он активно включился в работу по исследованию реакций этилового спирта с алкоголятом натрия и синтезу органических соединений. Одновременно

менно с экспериментальными исследованиями и преподаванием органической химии Бутлеров интенсивно развивал теоретические представления о строении органических соединений. В 1860–1863 гг. А.М. Бутлеров был ректором Казанского университета.

В начале 60-х гг. основные силы А.М. Бутлеров направил на создание и подготовку к выпуску учебника «Введение к полному изучению органической химии», в котором изложение учебного материала основывалось на теории химического строения. В книге было уделено внимание раскрытию смысла и применению структурных формул, которые благодаря Бутлерову приобрели современный вид. Первый тираж этого учебника вышел в 1864 г. и сразу же привлёк внимание учёных. В полном виде книга была опубликована в 1866 г. Эта книга, по словам В.В. Марковникова, «составила тогда эпоху в развитии теоретических представлений, положенных в основу современной химии, и открыла обширный горизонт для совершенствования новых исследований». Уже в 1867 г. книга появилась на немецком языке, что было первым случаем перевода русского учебника по химии за рубежом, и сделала автора известным во всём мире.

Проводимые в 60-х гг. XIX в. исследования были подчинены дальнейшей разработке теории химического строения, экспериментальному подтверждению новых гипотез, вытекающих из положений этой теории. Представления Бутлерова об изомерии, раскрытые на основе теории химического строения и экспериментально доказанные, вскоре стали общепризнанными.

Теория химического строения стала инструментом для решения таких новых важных проблем органической химии, как изомерия, таутомерия, полимеризация, строение непредельных углеводородов, выявление зависимости свойства веществ от их строения. Синтез предсказанных А.М. Бутлеровым соединений стал сильнейшим аргументом в пользу теории химического строения.

В 1868 г. А.М. Бутлеров по предложению Д.И. Менделеева был избран профессором органической химии Петербургского университета. В отзыве, который Д.И. Менделеев писал в связи с представлением Бутлерова к званию, говорилось: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательных русских учёных. Он русский и по учёному образованию, и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого нашего академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу». К бутлеровской школе химиков принадлежали известные своими открытиями и вкладом в развитие теории химического строения учёные В.В. Марковников, А.М. Зайцев, А.Н. Попов, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков, С.Н. Реформатский и многие другие.

В 1868 г. А.М. Бутлеров переезжает в Петербург и становится профессором Петербургского университета, а вскоре, в 1871 г., его избирают и академиком Академии наук.

Научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова весьма широка и разнохарактерна. Он был почётным членом многих научных обществ, высту-

пал с публичными лекциями. Был поборником высшего образования для женщин. В 1870 г. он принимал участие в организации Высших женских курсов, получивших название «Бестужевских», читал там лекции по химии. Активно работал в Петербургской академии наук, боролся за признание Академией заслуг русских учёных. Его целенаправленная научная деятельность способствовала не только избранию в Академию видных русских учёных, но и развитию и признанию за рубежом российской науки. Позже (1878–1882) А.М. Бутлеров становится председателем отделения Русского физико-химического общества. Широки были интересы учёного и в других областях науки и практики. Он интересовался вопросами биологии, сельского хозяйства: занимался садоводством, пчеловодством и др.

Кипучая деятельность А.М. Бутлерова оборвалась внезапно. 5 августа 1886 г. он почувствовал себя плохо и скоропостижно скончался. Он похоронен в деревне Бутлеровке.

Выдающаяся научная и общественная деятельность создала А.М. Бутлерову и русской школе химиков-органиков огромный авторитет. По этому поводу Д.И. Менделеев сказал: «Все открытия А.М. Бутлерова истекали из одной общей идеи: она-то и сделала школу, она-то и позволяет утверждать, что имя его навсегда останется в науке».

Задания

1. Прочитайте следующие книги: 1. *Быков Г.В.* А.М. Бутлеров. Основные положения теории органических соединений : пособие для учащихся. — М. : Просвещение, 1978. 2. *Волков В.А., Вонский В.А., Кузнецова Г.И.* Выдающиеся химики мира : биографический справочник. — М. : Высшая школа, 1991.
2. Выберите из полученной информации названия основных теоретических и экспериментальных работ А.М. Бутлерова.
3. Дайте краткую характеристику исследований известных химиков-органиков, учеников Бутлерова, и оценку их значения для науки и практики. (Для выполнения задания используйте Интернет.)

Глава 3. Особенности строения и свойств органических соединений и их классификация

При изучении органической химии важно опираться не только на общие фундаментальные теории, законы и понятия химии. Необходимо учитывать особенности строения и проявления свойств, индивидуальность каждого изучаемого соединения. Единство всеобщего — особенного — индивидуального, взаимосвязь строения и свойств, генетические связи органических соединений разных классов и видов — таковы принципы, которых мы будем придерживаться при изучении органической химии. Для этого надо хорошо знать не только химическое, но также электронное и пространственное строение изучаемых веществ. На этой основе вы сможете предсказывать, моделировать и объяснять свойства и химические реакции органических соединений.

§3

Состояние электронов в атоме



Что вам известно о свойствах электрона?

Что вам известно о методах исследования электронов?

Прежде чем рассматривать электронное и пространственное строение органических соединений, ознакомимся с общим состоянием электронов в атоме. Создание электронной теории строения веществ стало возможным благодаря успехам физики конца XIX—XX в. в изучении явления радиоактивности, строения атомов, природы химической связи, а также в результате совершенствования методов и аппаратуры для исследования электронного строения атомов и веществ.

Свойства электронов описывают законами микромира. Экспериментально и теоретически установлено, что *электроны, как микрочастицы, обладают двойственной природой*, т. е. для них характерны свойства как частицы (имеют определённую массу, размеры и т. д.), так и волны (не имеют траектории движения, определённого положения в пространстве и обладают другими волновыми свойствами). Последнее вы узнаете из курса физики.

Быстро движущийся электрон может находиться в любой точке пространства, окружающего ядро атома, и на разном удалении от него. Поэтому принято говорить о вероятности пребывания электрона в той или иной части внутриатомного пространства. Для характеристики состояния электронов в атоме введено понятие «электронное облако», основную часть

которого называют атомной орбиталью (АО). Наглядное, хотя и условное, представление об электронном облаке даёт рисунок 2.

Электрон движется вокруг ядра с огромной скоростью, при которой его отрицательный заряд как бы размывается в пространстве. При этом образуется зарядовое электронное облако неравномерной плотности, не имеющее чётких границ. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности пребывания электрона в данной области атомного пространства.



Рис. 2. Электронное облако атома водорода ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$)

! **Пространство вокруг ядра атома, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется атомной орбиталью.**

Орбиталь включает около 90 % электронного облака. Здесь содержится преобладающая часть заряда и массы электрона.

Электронное облако атома водорода, орбиталь его электрона имеют сферическую форму. В атомах, содержащих большое число электронов, их орбитали имеют более сложную форму.

Графически атомную орбиталь изображают или в виде клетки, или горизонтальной чертой, а электрон – стрелкой. Например, орбиталь атома водорода и его электрон можно изобразить так: \uparrow или \uparrow .

Для описания состояния и движения электронов в атоме важное значение имеют четыре основные (орбитальные) характеристики.

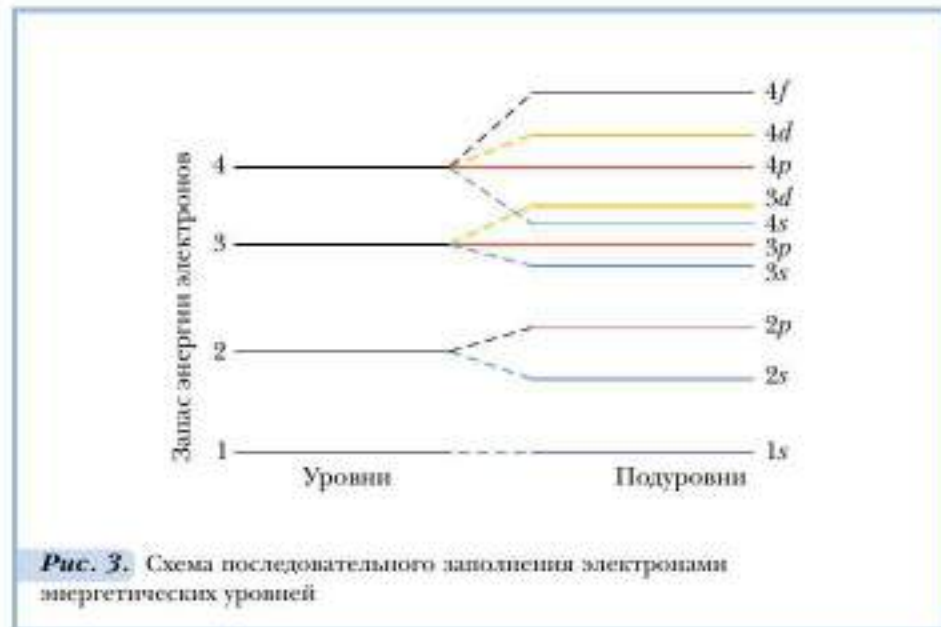
Первая орбитальная характеристика – главное квантовое число n – отражает энергию электрона, нахождение его на определённом энергетическом уровне и его удалённость от ядра.

Чем больше размер и энергия электронного облака, чем меньше его плотность, тем дальше от ядра находится этот электрон, и наоборот. Близкие по перечисленным показателям электроны размещаются в атоме на одном энергетическом уровне.

Число энергетических уровней в атоме: $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$. Например, у атома азота 7 электронов. Они размещены на двух ($n = 1, 2$) энергетических уровнях: на первом – $2e$, на втором – $5e$. Число уровней, или электронных слоёв, в атоме совпадает с номером периода, в котором находится соответствующий химический элемент.

Вторая орбитальная характеристика — орбитальное квантовое число l — уточняет энергетическое состояние электрона в атоме и определяет форму его электронного облака.

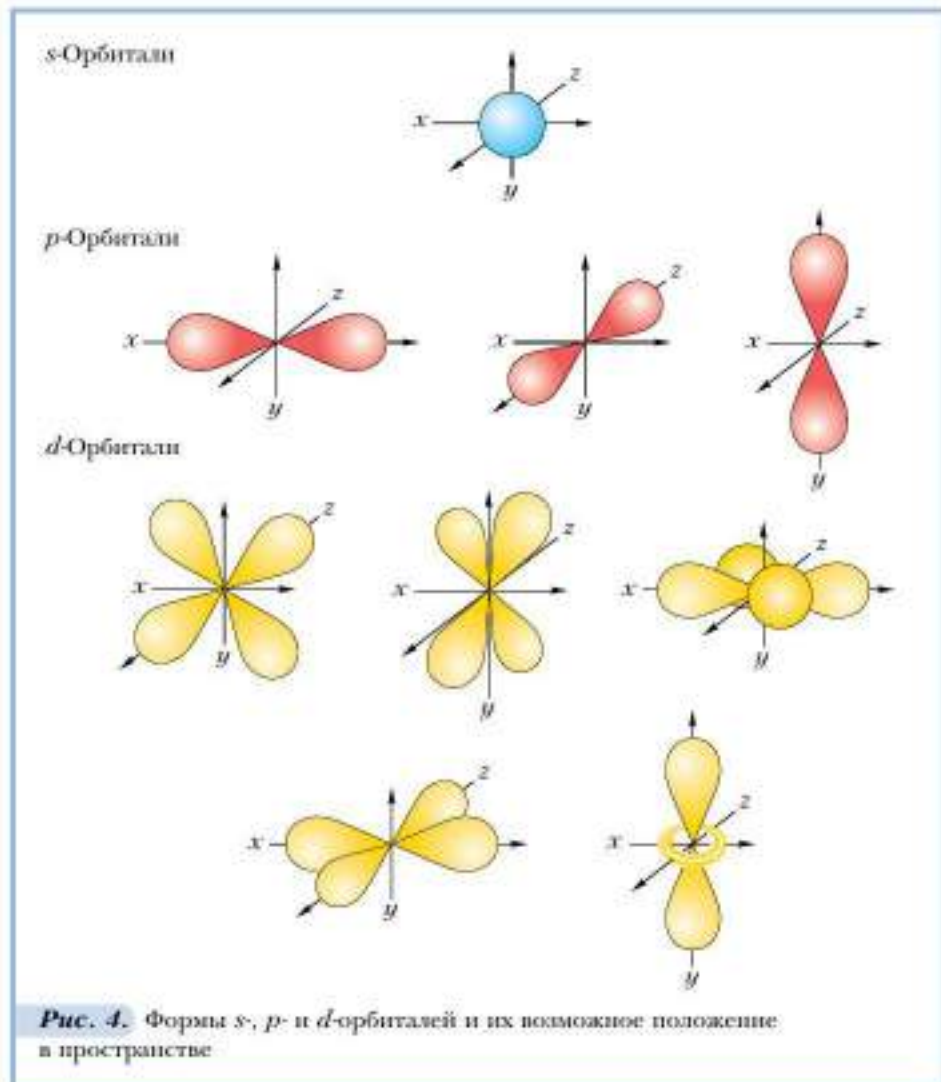
Экспериментально установлено, что электроны одного уровня обладают близким, но всё же разным запасом энергии. Энергетический уровень расщепляется на подуровни, их количество соответствует номеру уровня, но не превышает четырёх. Первый энергетический уровень имеет один (s) подуровень, второй — два (s и p), третий — три (s , p , d) и т. д. (рис. 3). Электроны разных подуровней одного и того же уровня имеют разную форму электронного облака: сферическую, гантелеобразную и более сложную конфигурацию. Так, орбитали электронов, расположенных на первом энергетическом уровне, имеют форму сферы, на втором — орбитали электронов s -подуровня также имеют сферическую форму, а орбитали электронов p -подуровня имеют форму гантели и т. д. Более сложные формы атомных орбиталей в атомах с большим зарядом ядра менее выгодны для пребывания электронов, а потому заполняются ими тогда, когда s -, а затем и p -орбитали электронного слоя будут уже заняты.



Третья орбитальная характеристика — магнитное квантовое число m — описывает положение электронного облака (орбитали) в пространстве.

Пространственное состояние электронного облака зависит от его формы. Чем она сложнее, тем больше разных положений оно будет иметь в пространстве. Так, s -орбиталь имеет форму сферы, которая может занять лишь одно положение в пространстве, p -орбиталь — три, d -орбиталь — пять пространственных положений (рис. 4). Энергетическая и пространственная характеристики электрона, его состояние и движение в атоме относительно его ядра позволяют дать второе определение орбитали.

Орбиталь — это совокупность положений электрона в атоме.



Четвёртая орбитальная характеристика — спиновое квантовое число m_s — отражает вращение электрона вокруг собственной оси и называется *спиновым вращением* или *спином* (от англ. *spin* — «веретено»). Спиновое вращение электрона возможно по часовой стрелке и против часовой стрелки.

На каждой орбитали может находиться не более двух электронов, так как спины у них должны быть противоположны (антипараллельны). Эти два электрона спариваются и называются *спаренными*. Такое их состояние в атоме энергетически выгодно. Условно спаренные электроны одной орбитали изображают $\uparrow\downarrow$ или $\uparrow\downarrow$. Если электрон один на орбитали, он является неспаренным.

Итак, вы познакомились с состоянием электрона в атоме. Возникает вопрос: есть ли в атоме одинаковые по состоянию электроны?

Швейцарский учёный В. Паули установил, что *в атоме нет абсолютно одинаковых электронов*. Они отличаются друг от друга хотя бы одной из четырёх характеристик своего состояния: энергией, формой электронного облака, положением его в пространстве или спиновым вращением.

С учётом характеристики состояния электрона определяются следующие **правила заполнения электронами орбиталей атома**.

1. Электроны в атоме стремятся занять энергетически выгодное положение, т. е. вначале занять энергетические уровни, расположенные ближе к ядру, и их орбитали более простой формы с меньшим запасом энергии, а уже затем заполнить более отдалённые от ядра и более сложные по форме атомные орбитали.

2. Каждая орбиталь одного *подуровня* сначала заполняется одиночными электронами с параллельными спинами, и лишь после того, как они займут все орбитали данного подуровня, происходит спаривание последних.

3. На каждой орбитали может размещаться пара электронов с *противоположными спинами*.

Зная положение элемента в Периодической системе химических элементов (ПСХЭ), основные характеристики состояния электронов в атоме и правила заполнения электронами атомных орбиталей, можно составлять электронные формулы и схемы атомов, которые являются способами отражения их электронной конфигурации (структуры).

Алгоритм составления электронной формулы и схемы строения атома

Действие	Примеры
1	2
1. Название химического элемента, символ, порядковый номер и A_r	

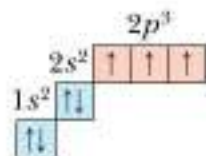
1	2
2. Положение элемента в ПСХЭ (период, группа, подгруппа)	
3. Количество \bar{e} , число энергетических уровней в атоме	
4. Последовательность заполнения атомных орбиталей электронами	
5. Написание (составление) электронных формул и схемы строения атома элемента	

Рассмотрим, как пользоваться алгоритмом, на примере двух химических элементов: азота и магния.

Пример 1

Элемент азот (${}^{14}_7\text{N}$) имеет порядковый номер 7, $A_r(\text{N}) = 14$; находится во 2-м периоде, V группе, главной подгруппе; содержит семь электронов в электронной оболочке атома, которые располагаются на двух энергетических уровнях: $(+7) \left. \begin{array}{l} \left. \left. \right) \right) \right) \\ 2 \ 5 \end{array} \right)$. Первый уровень имеет одну s -орбиталь, второй –

одну s - и три p -орбитали; сначала заполняется s -орбиталь первого уровня, потом s -орбиталь второго уровня, вмещающие максимально по $2\bar{e}$ с противоположными спинами, а затем и p -орбитали второго уровня, где располагаются $3\bar{e}$ и каждый \bar{e} занимает отдельную p -орбиталь; электронная формула атома азота: $1s^2 2s^2 2p^3$; электронная схема:



Пример 2

Элемент магний (${}^{24}_{12}\text{Mg}$) имеет порядковый номер 12, $A_r(\text{Mg}) = 24$; находится в 3-м периоде, II группе, главной подгруппе; содержит 12 электронов в электронной оболочке атома, которые располагаются на трёх энергетических уровнях: $(+12) \left. \left. \left. \right) \right) \right) \left. \left. \left. \right) \right) \right) \\ 2 \ 8 \ 2$. Первый уровень имеет одну s -орбиталь ($2\bar{e}$ с про-

тивоположными спинами), второй уровень имеет одну *s*-орбиталь и три *p*-орбитали (2*s*-электрона и 6*p*-электронов), третий уровень имеет 2*s*-электрона; электронная формула атома магния: $1s^2 2s^2 2p^6 2s^2$.

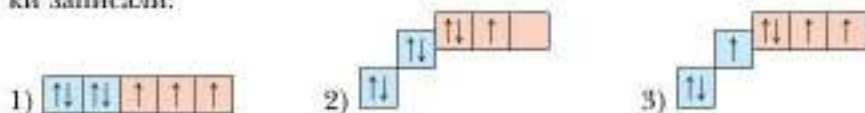
Знание состояния электронов в атоме и символично-графическое отражение его электронных конфигураций позволяют объяснить многие явления химии.

Основные понятия

Атомная орбиталь • Электронное облако • Орбитальные характеристики электрона • Спаренные и неспаренные электроны

Вопросы и задания

1. Опишите природу электрона как микрочастицы и укажите основные характеристики его состояния в атоме.
2. Что такое орбиталь? Какие вы знаете орбитали? Дайте их описание.
3. При выполнении самостоятельной работы по составлению схемы размещения электронов в атоме азота некоторые ученики записали:



Правильны ли эти записи? Если допущены ошибки, разъясните и исправьте их.

4. Почему правильнее говорить о вероятности пребывания электрона в той или иной части атомного пространства?
5. Пользуясь приведённым алгоритмом, составьте электронные формулы и схемы конфигурации атомов элементов № 6 и 9.

§4

Валентное состояние атомов химических элементов

? Какую информацию содержат электронные формулы и схемы атомов?

Сравнительно небольшое число элементов Периодической системы Д.И. Менделеева (118) образуют более 100 млн простых и сложных веществ. Причина этого явления заключена в том, что, взаимодействуя между собой, атомы многих элементов связываются друг с другом, образуя разные химические соединения. Соединение атомов осуществляется с помощью *валентных электронов*.

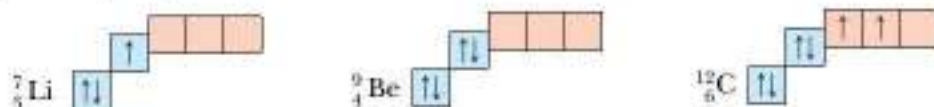
Валентностью называется способность атомов элементов образовывать химические связи.

Валентными называются электроны, принимающие участие в образовании химической связи.

Валентные электроны находятся в атоме на *внешнем*, а у элементов побочных подгрупп и на *предвнешних электронных слоях*.

Валентные электроны – это неспаренные электроны внешнего электронного слоя или способные распариться и разместиться на свободных орбиталях внешнего (предвнешнего) электронного слоя. У атомов инертных газов все электроны спарены. Они химически инертны. У атомов металлов и неметаллов в валентных электронных слоях имеются неспаренные электроны, а в ряде случаев и свободные орбитали. Такие атомы реакционноспособны, т. е. способны образовывать химические связи.

Запишем электронные схемы атомов элементов второго периода: лития, бериллия, углерода:



Валентные возможности атомов элементов, т. е. их способность к образованию химических связей, определяются прежде всего числом неспаренных валентных электронов, находящихся на валентных орбиталях. Таких электронов у атома лития один, у атомов бериллия неспаренных электронов нет, у углерода их два.

Задание 1. Вам известны соединения бериллия (BeO) и углерода (CO и CO_2). Как объяснить проявление атомами бериллия только валентности II? Почему углерод проявляет в соединениях валентность, не только равную II, но и равную IV?

Обратимся к строению атомов этих элементов. Это элементы второго периода. Их атомы имеют два энергетических уровня. На внешнем валентном уровне имеется одна s -орбиталь и три p -орбитали.

У атома бериллия заполнена лишь s -орбиталь, но три p -орбитали свободны. При определённой затрате энергии s -электроны могут быть распарены, один электрон s -орбитали переместится на ближайшую p -орбиталь:



и атом перейдёт в **возбуждённое состояние**. При этом появляются два неспаренных электрона, способные образовывать химические связи с другими атомами, например с кислородом – ВеО (валентность бериллия равна II).

Обратимся к электронной структуре атома углерода: $1s^2 2s^2 2p^2$.

На внешнем электронном слое атома углерода имеется два неспаренных p -электрона, которые определяют валентность углерода, равную II (СО). За счёт каких ресурсов атомы углерода проявляют валентность, равную IV? На внешнем слое атома углерода имеется свободная p -орбиталь. При определённой затрате энергии спаренные валентные электроны $2p$ -подуровня могут распариться (рис. 5).



Рис. 5. Схема состояния атома углерода: *a* – основное состояние; *б* – возбуждённое состояние.

Возникает возбуждённое состояние атома, при котором все четыре электрона внешнего слоя оказываются неспаренными. За счёт четырёх электронов возбуждённого атома углерода образуются соединения (CH_4 , CO_2 и др.), в которых валентность углерода равна IV.

В возбуждённое состояние можно перевести атомы тех элементов второго периода, у которых имеются свободные орбитали (бериллий, бор, углерод).

Не все элементы 2-го периода обладают способностью повышать валентность таким способом. Например, у атомов азота, кислорода, фтора нет свободных орбиталей, все их s - и p -орбитали заняты электронами, а d -подуровня у атомов элементов 2-го периода нет. У элементов 3-го и последующих периодов, имеющих d -подуровень, возможности распаривания электронов и увеличения числа валентных электронов значительно больше.

Задание 2. Запишите схемы электронных структур атомов кислорода, серы, составьте формулы их типичных соединений, указав в них валентности этих элементов. Определите валентные возможности атомов элементов второго и четвёртого периодов. Запишите схемы электронного строения атомов хлора.

Валентность атомов проявляется в образовании химической связи.

При взаимодействии атомы металлов и неметаллов стремятся приобрести более устойчивую электронную структуру, подобно структуре инертных

газов. Поэтому при образовании химической связи существенно перестраиваются электронные структуры связывающих атомов, а следовательно, меняются их многие свойства в соединениях.



Химическая связь – это сила, соединяющая два или несколько взаимодействующих атомов в молекулы или другие частицы.

Основные понятия

Валентность • Валентные электроны • Возбуждённое состояние атома • Химическая связь

Вопросы и задания

1. Что такое валентность элементов и как можно увеличить валентные возможности их атомов? Приведите примеры.
2. Составьте схемы электронного строения атомов кислорода и серы. Определите валентность этих элементов в соединениях H_2S , SO_2 , SO_3 , Na_2SO_3 , $CaSO_4$ и объясните её проявление.
3. С помощью схем объясните валентные возможности хлора при образовании различных соединений: HCl , $HClO$, Cl_2O_7 , $HClO_4$ и др.

§5

Развитие теоретических представлений об электронном и пространственном строении органических соединений

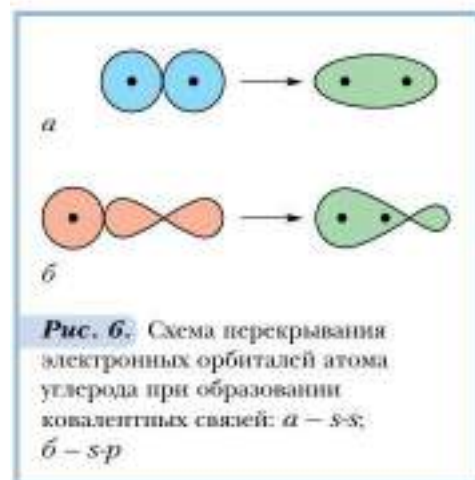
- ? Запишите электронную формулу метана. Какую информацию о веществе даёт эта формула?
Какая связь называется ковалентной? Приведите примеры веществ с различными видами ковалентной связи.

А.М. Бутлеров не считал теорию химического строения органических соединений абсолютной и неизменной. Он предсказывал её дальнейшее развитие, которое в науке шло в двух направлениях. Сначала развивалось учение о пространственном строении молекул, позднее шло представление об электронном строении веществ.

Электронное строение органических веществ. Рассмотрим развитие представлений об электронном строении органических веществ. Достижения науки в этой области глубоко проникли в органическую химию, наполнив теорию химического строения органических соединений конкретным физическим смыслом.

Большинство химических связей в молекулах органических соединений являются *ковалентными*. Вы уже знаете основные характеристики ковалентной связи: энергия, длина, насыщенность и пространственная направленность.

Энергия связи. Процесс образования ковалентной химической связи экзотермический, сопровождается выделением значительного количества энергии, следовательно, образованные ковалентной связью молекулы органических веществ устойчивы, прочны.



Энергия измеряется в килоджоулях на 1 моль (кДж/моль). Переход атома в возбуждённое состояние сопряжён с поглощением энергии, что затем с избытком компенсируется процессом образования химических связей атомом углерода (рис. 6). Например, при образовании одного моля метана из углерода и водорода избыток энергии равен 1662 кДж. Чем больше энергии выделяется при образовании связи, тем прочнее эта химическая связь.

Молекулярные соединения при изменении условий легко переходят из одного состояния в другое. В твёрдом

виде они (например, глюкоза) имеют молекулярную кристаллическую решётку, в узлах которой размещены молекулы с невысокой энергией связи друг с другом.

Длина связи определяется расстоянием между центрами ядер связывающихся атомов и измеряется в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Она зависит от природы атомов и характера связи между ними (одинарная, двойная, тройная). С повышением кратности связи длина уменьшается.

Под *насыщаемостью* связи понимают способность атомов углерода образовывать строго определённое число ковалентных связей.

Направленность ковалентной связи определяется взаимным расположением электронных облаков, участвующих в образовании этой связи.

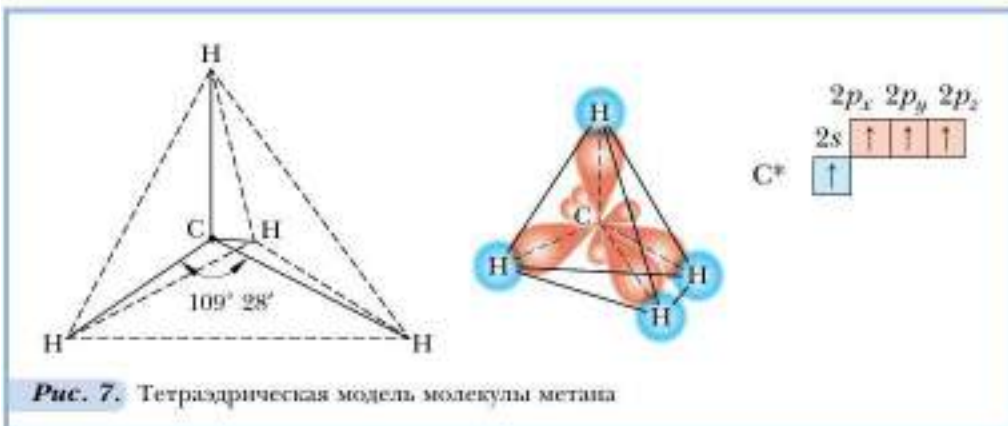
Пространственное строение органических веществ. Другим направлением развития теории строения органических соединений было учение о пространственном строении их молекул, ещё в 70–80-е гг. XIX в. названное *стереохимией* (от греч. *stereos* – «пространственный»). В развитии пространственных представлений большую роль сыграли понятия: о формах *s*-, *p*-, *d*-электронных орбиталей и их положениях в пространстве, о гибридизации атомных орбиталей, о геометрии молекул, об образовании кратных связей и расположении их в пространстве.

О формах и состоянии разных электронных орбиталей в пространстве вам уже немного известно.



Вспомните, какую пространственную форму имеют s -, p -, d - и f -орбитали.

Рассмотрим пространственное строение метана (рис. 7).



Гибридизация атомных орбиталей. Атом углерода в молекуле метана находится в возбуждённом состоянии. Опираясь на знания о строении молекулы метана, можно предположить, что четыре ковалентные связи атома углерода, которые он образует с водородом в молекуле метана, будут неравноценными: одна связь образована его s -электроном и три связи – p -электронами. Однако экспериментально доказано, что в действительности все связи С–Н в метане равноценны и направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Возникает противоречие между теоретическими и экспериментальными данными, которое было успешно устранено идеей о *гибридизации атомных орбиталей*. Её предложил дважды лауреат Нобелевской премии американский учёный Л. Полинг в 1931 г. для объяснения пространственного (геометрического) строения молекул и ионов с учётом направленности ковалентной связи (т. е. их формы).

Он доказал, что в молекулах веществ нет изолированных друг от друга связей. При образовании связей электронные орбитали перекрываются, смешиваются и образуются *гибридные* электронные орбитали. Таким образом, Полинг предложил *модельное объяснение выравнивания электронных орбиталей*.

В возбуждённом атоме углерода при образовании ковалентных связей одна s - и три p -орбитали гибридизируются (смешиваются). Они образуют четыре равноценные, смешанные, или гибридные, орбитали с одинаковой формой и энергией. Симметрично расположенные в пространстве гибридные

sp^3 -орбитали направлены под одинаковым углом, равным $109^\circ 28'$, вытянуты по направлению к вершинам тетраэдра. Атом углерода как бы находится в центре тетраэдра, или правильной четырёхгранной пирамиды, а четыре соединённых с ним атома водорода — в её вершинах (см. рис. 7).

Особенностью гибридных орбиталей является то, что их электронная плотность по одну сторону ядра значительно больше, чем по другую. Следовательно, грушевидная форма гибридных орбиталей атома углерода обеспечивает большую степень перекрывания электронных орбиталей при образовании ковалентных связей с другими атомами.

Гибридизация атомных орбиталей — это модельное представление о смешении разных, но близких по энергии орбиталей данного атома с возникновением того же числа новых гибридных орбиталей, одинаковых по энергии и форме.

В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода может находиться в одном из трёх состояний гибридизации: sp^3 , sp^2 и sp (рис. 8, 9).

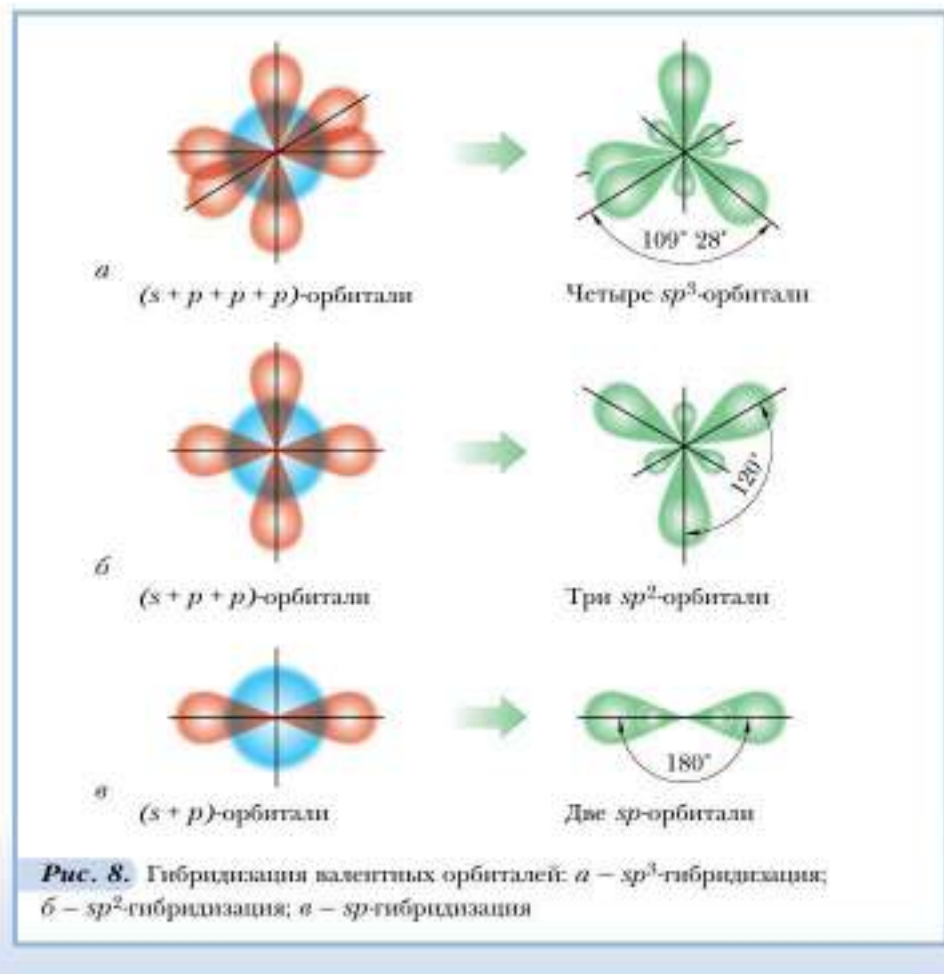
sp^3 -гибридизация происходит при смешении одной s - и трёх p -орбиталей возбуждённого атома углерода. Возникают четыре одинаковые электронные орбитали, расположенные относительно друг друга под тетраэдрическими углами $109^\circ 28'$ (рис. 8, а). Мы уже рассматривали выше sp^3 -гибридизацию на примере атома углерода в молекуле метана. Такое состояние гибридизации характерно для атомов углерода в насыщенных углеводородах.

sp^2 -гибридизация осуществляется при смешивании одной s - и двух p -орбиталей возбуждённого атома углерода. Образуются три гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120° (рис. 8, б). Негибридизированная орбиталь находится в перпендикулярной плоскости. Атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации имеет электронную конфигурацию $1s^2(2sp^2)^32p$. Такой атом углерода характерен для ненасыщенных углеводородов — алкенов (например, для этилена) и соответствующих им радикалов, а также для некоторых функциональных групп (например, карбонильной, карбоксильной и др.) и неорганических соединений (BF_3 и др.).

sp -гибридизация происходит при смешивании одной s - и одной p -орбиталей возбуждённого атома углерода. Образуются две равноценные sp -гибридные атомные орбитали, расположенные линейно под углом 180° и направленные в разные стороны от ядра атома углерода (рис. 8, в). Две оставшиеся негибридизированные p -орбитали располагаются во взаимно перпендику-

лярных плоскостях. Такое состояние гибридизации характерно для соединений, имеющих тройную ковалентную связь, например в молекулах ацетилена и других алкинов, в BeCl_2 и др.

В гибридизованном состоянии могут находиться и атомы других элементов. Например, атом азота в ионе аммония NH_4^+ находится в состоянии sp^3 -гибридизации.



Представления о гибридизации связаны с понятием *геометрии молекул*, позволяющим предсказать их форму (рис. 9). Орбитали и их гибридизация – это лишь модельные представления квантовой химии, удобные для объяснения геометрии молекул.

Особое положение элемента углерода в IVA-группе Периодической системы, уникальное соотношение заряда ядра и радиуса (оба имеют неболь-











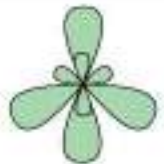

<i>s</i> -орбитали	<i>p</i> -орбитали	Гибридные орбитали	Пространственная форма молекулы	Примеры
sp  + Одна <i>s</i> -орбиталь	 → Одна <i>p</i> -орбиталь	 Две <i>sp</i> -орбитали	 Линейная	C_2H_2 и другие алкины
sp^2  + { Одна <i>s</i> -орбиталь	 → Две <i>p</i> -орбитали	 Три <i>sp</i> ² -орбитали	 Плоская тригональная	C_2H_4 и другие алкены
sp^3  + { Одна <i>s</i> -орбиталь	 → Три <i>p</i> -орбитали	 Четыре <i>sp</i> ³ -орбитали	 Тетраэдрическая	CH_4 и другие алканы

Рис. 9. Схемы гибридизации атомов углерода в молекулах углеводородов

шие значения), а также равенство числа валентных электронов числу валентных орбиталей обуславливают его способность соединяться с другими атомами углерода в цепи, одинаково легко присоединять и отдавать электроны.

Представления о гибридизации можно применить к молекулам, содержащим кратные связи.

Простая и кратная ковалентные связи. Способность атома углерода проявлять разные степени окисления (от -4 до $+4$) в различных соединениях, sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация позволяют атому углерода образовывать **простые** (одинарные) и **кратные** (двойные и тройные) **ковалентные связи** не только с другими атомами углерода, но и с атомами других элементов органических соединений.

Итак, между соединёнными атомами в молекулах могут возникать одна, две и три ковалентные связи. Это особое свойство ковалентной связи называется *кратностью связи*.



Кратность ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между соединяемыми атомами.

При образовании одной общей электронной пары между взаимодействующими атомами устанавливается простая, или одинарная, ковалентная связь, например в молекулах CH_4 , C_2H_6 и др. При наличии у соединяемых атомов двух ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и др.) и трёх ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ и др.) общих электронных пар между ними возникает двойная или тройная связь – кратная связь. Углеводороды с простыми ковалентными связями называются *предельными*, а углеводороды с кратными связями между атомами углерода в цепи называются *непредельными* или *ненасыщенными*. С увеличением кратности связи уменьшается её длина и повышается прочность.

В образовании простой и кратной ковалентных связей есть особенности.

Простая ковалентная связь $\text{C}-\text{C}$, или $\cdot\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}\cdot$ (например, в молекуле

этана), образуется путём перекрывания двух sp^3 -орбиталей по линии, соединяющей центры связываемых атомов. Такая связь называется σ -связью.

Чем больше объём перекрывания атомных орбиталей взаимодействующих атомов, тем прочнее связь (рис. 10).

Природа образования кратных углерод-углеродных связей иная. В образовании **двойной ковалент-**

ной связи $\text{C}=\text{C}$, или $\cdot\dot{\text{C}}::\dot{\text{C}}\cdot$, от каждого атома углерода участвуют одна гибридная и одна p -орбиталь (это sp^2 -гибридизация, при которой образуются три гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости под углом 120°). Одна p -орбиталь каждого атома углерода не участвует в гибридизации, но участвует в образовании второй углерод-углеродной связи. Негибридизированные p -орбитали располагаются перпендикулярно плоскости молекулы. Перекрыва-





Рис. 11. Схема образования π -связи в молекуле этилена

ясь по обе стороны оси, негибридизированные p -орбитали образуют качественно новую ковалентную связь — π -связь, менее прочную, чем σ -связь (рис. 11).

Таким образом, одна из электронных пар в связи $C=C$ осуществляет σ -связь, вторая — π -связь. Следовательно, двойная связь $C=C$ представляет собой сочетание одной π -связи и одной σ -связи.

Тройная связь $C\equiv C$, или $\cdot C \equiv C \cdot$, образуется одной σ -связью и двумя π -связями.

Например, в молекуле ацетилена у каждого из атомов углерода в гибридизации участвует одна s - и только одна p -орбиталь (sp -гибридизация). Облака двух других p -электронов каждого атома углерода в гибридизации участия не принимают. Сохраняя свою прежнюю конфигурацию (в виде гантели), они образуют две π -связи. Следовательно, в молекуле ацетилена три σ -связи (одна $C-C$ и две $C-H$), направленные вдоль одной оси, и две π -связи $C=C$, образованные путём их перекрытия над и под плоскостью, в которой находятся σ -связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 12).

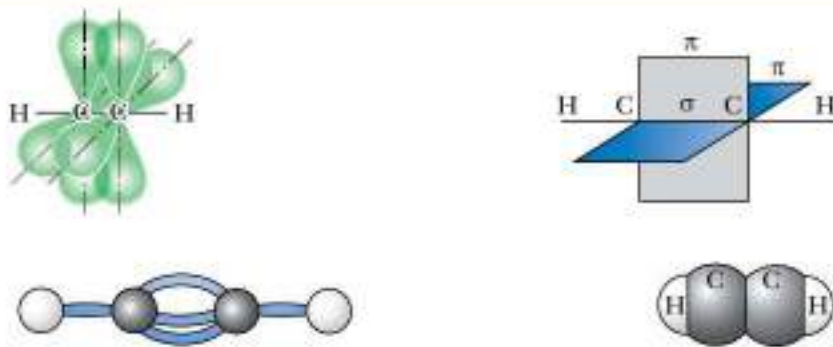


Рис. 12. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена и модели молекулы ацетилена

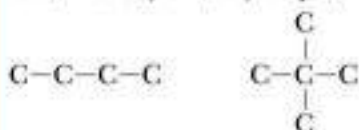
p -Связи образуются негибризованными p -электронами, сохраняющими форму объёмной восьмёрки. Кратные (т. е. двойные и тройные) связи обладают высокой реакционной способностью и при реакциях легко переходят в простые.

Основные понятия

Электронное и пространственное строение органических веществ • Представление о строении атомов • Гибридизация атомных орбиталей • Простые и кратные ковалентные связи

Вопросы и задания

1. Составьте молекулярную и электронную формулу этана и этилена.
2. Составьте структурные и электронные формулы веществ, имеющих следующие углеродные цепи:



3. В чём различие между σ - и π -связями в молекуле этилена?
4. Сравните геометрическое строение молекул аммиака и метана, ацетилена и этилена. В чём их сходство и различия?

§6

Классификация и методы познания органических соединений

- ? Для чего науке нужны классификации объектов?
Какие классификации веществ вам известны?

В процессе изучения химии и других предметов вы знакомились с разными классификациями познаваемых объектов, для обзорности и удобства их применения составляли классификационные схемы.

Существует около 100 млн органических соединений. Чтобы не потеряться в их многообразии, необходимо создать систему. Важнейшим методом систематизации объектов является *классификация*. Примером может служить разделение органических веществ на классы. В свою очередь классы соединений подразделяются на группы. Например, класс углеводородов разделяется на предельные, непредельные, циклические углеводороды.

Любая классификация основана на определённых признаках классифицируемых объектов. Основу *классификации органических соединений* составляют особенности их строения и зависящих от него свойств. Огромное число органических соединений классифицируют с учётом строения углеродной цепи и присутствующих в молекуле функциональных групп. Для осуществления классификации необходимо выделить классификационные признаки.

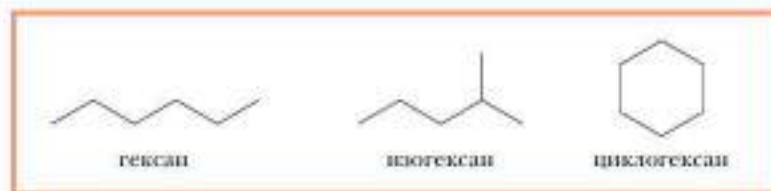
Классификационные признаки органических соединений

1. Строение углеродной цепи.
2. Природа функциональных групп.

Выбор этих классификационных признаков не случаен.

Углеродная цепь, или углеродный скелет, является наиболее устойчивой и наименее изменяемой частью органического вещества.

Углеродные цепи могут иметь *неразветвлённое, разветвлённое и циклическое строение.*



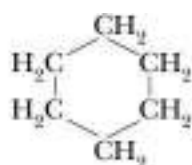
Органическую химию можно рассматривать как химию углеводородов и их производных.

Углеводородами называются органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят:

- на *ациклические (алифатические)* – содержащие незамкнутые (открытые) углеродные цепи неразветвлённого или разветвлённого характера, например алканы: CH_4 – метан; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ – пентан и др.; алкены: $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ – этилен; $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ – пропилен и др.; алкины: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ – ацетилен и др.;

- *циклические* – соединения с замкнутой углеродной цепью, например циклогексан C_6H_{12} ;



Химические связи в углеродной цепи могут быть простыми и кратными (с.м. с. 42). Учитывая это, можно дать следующую классификацию углеводородов (рис. 13).

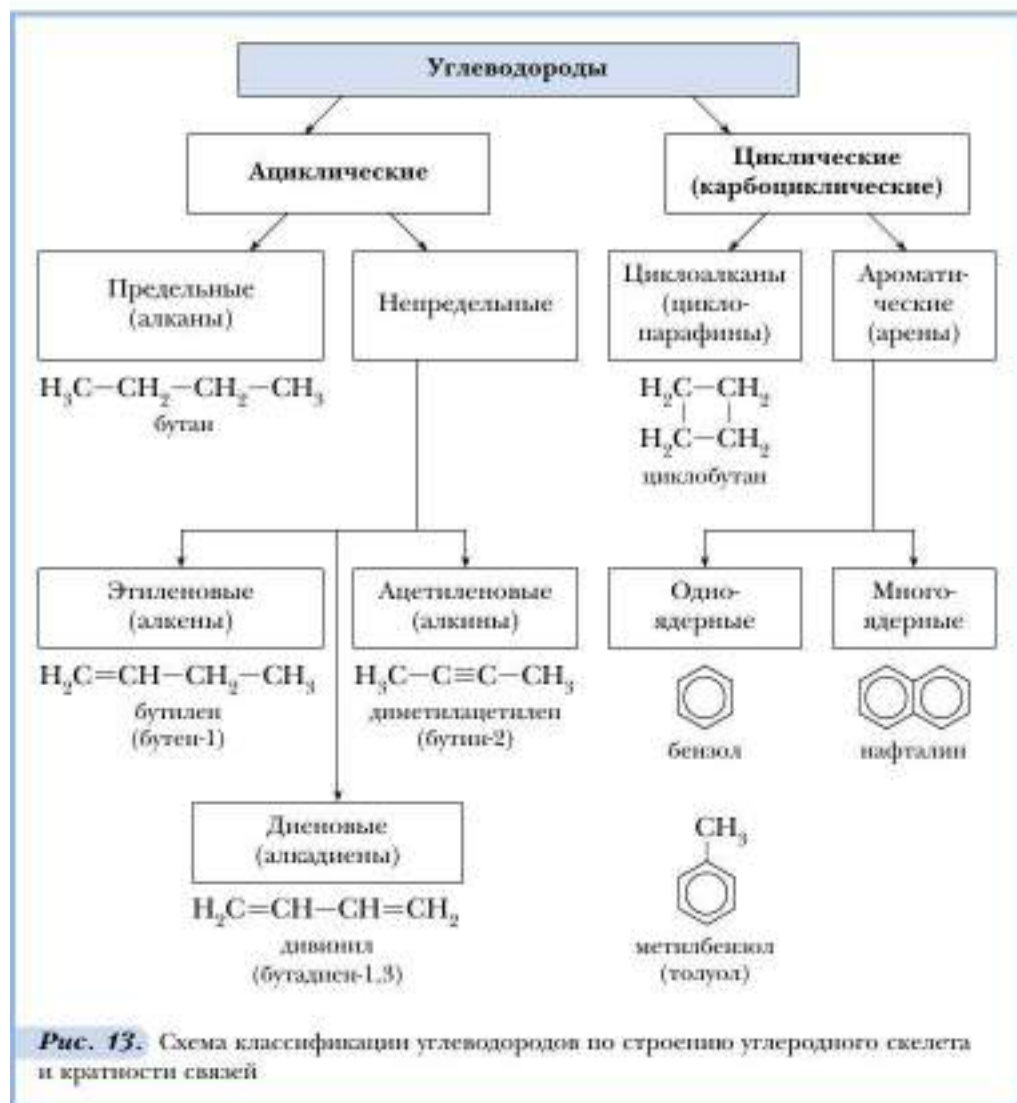


Рис. 13. Схема классификации углеводородов по строению углеродного скелета и кратности связей

Номенклатура органических соединений тесно связана с классификацией (см. § 2) и названиями их классов.

Для использования международной номенклатуры IUPAC надо знать некоторые исходные номенклатурные термины: *органический радикал*, *родоначальная структура*, *углеродная цепь*, *углеродный цикл*, *заместители*, *функциональные группы*.

Углеводородный радикал – остаток молекулы углеводорода, из которой удалены один или несколько атомов водорода, при этом остаются свободными одна или несколько валентностей.

CH_4 (метан), CH_3- (метил), $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ (метилен);

C_2H_6 (этан), C_2H_5- (этил), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ (этилиден);

C_3H_8 (пропан), C_3H_7- (пропил), $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{}$ (пропилиден);

C_6H_6 (бензол); C_6H_5- (фенил) и др.

Родоначальная структура – это химическая структура, составляющая основу органического соединения. Родоначальная структура в ациклических соединениях – это их главная углеродная цепь, в циклических (карбоциклических и гетероциклических) – это цикл.

Функциональная группа – это группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в её состав, определяющая характерные для данного класса соединений химические свойства

($-\text{OH}$ – гидроксильная, $>\text{C}=\text{O}$ – карбонильная, $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ – альдегидная, $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ – карбоксильная группы и др.).

Заместители – это любые атомы (F, Cl, Br, I) или группы атомов ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и др.), замещающие атомы водорода в радикале.

Методы познания органических соединений. Органическая химия – экспериментально-теоретическая наука, поэтому при её изучении в школе используются как экспериментальные (опыты, наблюдения, измерения и др.), так и теоретические (объяснение, прогнозирование, моделирование и др.) методы изучения органических соединений.

Химический эксперимент (рис. 14) – обязательный метод изучения органической химии, но его использование имеет некоторые особенности, связанные со строением органических веществ, а следовательно, с их некоторыми свойствами, такими как плохая растворимость в воде, способность оказывать вредное влияние на окружающую среду. Кроме того, некоторые свойства и признаки реакций этих веществ сложны для наблюдения, а сами



Рис. 14. Современная химическая лаборатория

реакции требуют иногда значительного времени для осуществления. С учётом этих особенностей наряду с *натуральным экспериментом*, доступным для наблюдения, выполнения и понимания, часто используют *виртуальные эксперименты*. Благодаря виртуальному эксперименту можно осуществить показ сложных, длительных, а также опасных в исполнении и вредных для здоровья, но важных для понимания органической химии опытов. Мультимедийная презентация ускоряет процесс проведения виртуального эксперимента, увеличивает доступность восприятия опыта в целом и его отдельных деталей и происходящих явлений, обеспечивает целенаправленность наблюдения. *Виртуальные аналитические лаборатории* позволяют самостоятельно исследовать состав некоторых соединений (с этими лабораториями можно познакомиться на сайтах Интернета).

При изучении органической химии большое значение имеют *методы теоретического познания*: решение проблем, прогнозирование, моделирование, теоретическое и модельное описание строения, свойств и процессов органических соединений. Все эти методы будут активно использоваться вами при изучении разных классов органических соединений.

Важнейшими методами познания органических соединений служат наблюдение, химический эксперимент, моделирование. В 8 классе вы приобрели некоторые знания о таких методах, как наблюдение, сравнение, химический эксперимент. Особое значение для органической химии имеют **методы моделирования** и объяснения на его основе, например моделирование и объяснение процесса гибридизации атомных орбиталей и др.

Изучение органической химии невозможно без использования разнообразных *моделей* молекул, помогающих понять пространственное строение органических соединений. В нашем курсе мы часто будем обращаться к *шаростержневым* и *масштабным* моделям (рис. 15).

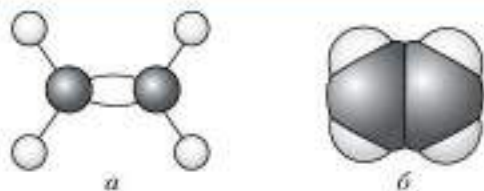


Рис. 15. Модели молекул этилена: *a* – шаростержневая; *b* – масштабная модель Стюарта – Бриггса

Задание. Используя комплект для составления моделей или пластилин и спички, соберите шаростержневые модели молекул этилена и изомеров бутана.

В зависимости от цели изучения в органической химии используют те или другие модели молекул. В масштабных моделях атомы имитируются шаровыми сегментами, причём соотношение расстояний между центрами таких сегментов такое же, как и соотношение расстояний между ядрами в реальных молекулах. Шаростержневые модели раскрывают пространственное расположение атомов в молекуле, порядок и характер их связей. Такие модели широко используются для отражения особенностей строения изомеров и других сложных соединений (рис. 16).

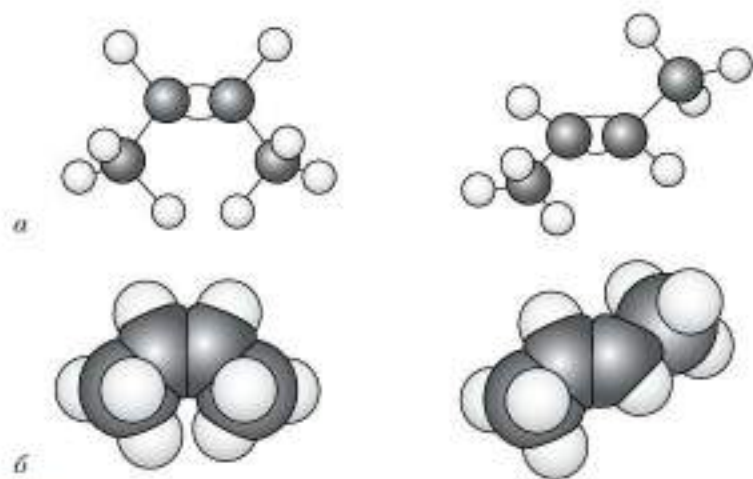


Рис. 16. Модели пространственных изомеров молекул бутена-2: *a* – шаростержневые; *b* – масштабные

Выводы

1. Для упорядочения множества органических соединений применяют классификации. За основу классификации берут:
 - а) углеродную цепь (неразветвлённая, разветвлённая, циклическая);
 - б) функциональные группы (гидроксильная, альдегидная, карбоксильная, нитрогруппа и др.).
2. В молекулах углеводородов атомы углерода могут соединяться с помощью одинарной, двойной и тройной связей, а в некоторых соединениях образовывать циклы и бензольные кольца.
3. В зависимости от строения углеродной цепи соединения делят на ациклические и циклические, по функциональной группе – на классы соединений (спирты, альдегиды, кислоты и др.).
4. Важнейшими методами познания строения органических соединений являются: наблюдение, химический эксперимент и моделирование.

Основные понятия

Классификация органических соединений · Углеродная цепь (углеродный скелет) · Углеводороды · Классификационные признаки · Углеводородный радикал · Функциональная группа · Химический эксперимент · Модели · Методы моделирования

Вопросы и задания

1. Какое значение имеет в химии классификация веществ?
2. Какие классификации используются для систематизации органических соединений, по каким признакам их разделяют?
3. На какие группы делят органические вещества по строению углеродной цепи?
4. Выберите формулы веществ с функциональными группами:
 - а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_3$
 - б) $\text{CH}_3\text{—Cl}$
 - в) $\text{CH}_2\text{=CH}_2$
 - г) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
 - д) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{OH} \end{matrix}$
 - е) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{H} \end{matrix}$
5. Используя Интернет, найдите материал о моделях органических соединений, рассмотрите трёхмерные изображения молекул и их вращения. Обоснуйте преимущества этого динамического метода изучения молекул.

Методы исследования органических соединений

(Дополнительный материал к § 6)

Для выделения, очистки, анализа и идентификации органических соединений используют химические и физико-химические методы исследования. Конечным результатом этих исследований является установление структуры и свойств органических соединений. Многие из используемых в органической химии методов являются универсальными, применяемыми в разных областях химии. С некоторыми из них вы уже познакомились в курсе химии основной школы.

? Зачем необходимо очищать вещества? Какие методы очистки веществ вам известны?

Что такое смесь и чем она отличается от химического соединения? Какие вы знаете способы разделения смесей, как практически очистить вещество?

Что такое идентификация вещества? Приведите примеры её практического осуществления.

1. Очистка органических соединений

Для исследования органических веществ и получения точных данных относительно их строения и свойств прежде всего необходимо их очистить.

Используются уже известные вам традиционные методы.

• **Отстаивание и фильтрация.**

• **Перегонка** (дистилляция) — способ, основанный на разных температурах кипения в системе: жидкость → пар (испарение) → жидкость (конденсация). Современные устройства для перегонки — ректификационные колонки, позволяющие разделять вещества, температура кипения которых отличается всего лишь на несколько градусов.

• **Возгонка** — метод, при котором используется способность ряда веществ переходить из твёрдого состояния в парообразное, минуя жидкое. Этот эффективный способ очистки применяют в органической химии крайне редко.

• **Кристаллизация и перекристаллизация** — способы очистки, основанные на растворимости и температурах кипения и плавления веществ: твёрдая фаза → жидкость (растворение) → твёрдая фаза (выпаривание и кристаллизация).

• **Экстракция** основана на разделении веществ путём распределения их между несмешивающимися жидкостями в делительной воронке, куда помещают водный раствор органического вещества и малополярные органические растворители (эфир, бензол и др.). При встряхивании делительной воронки с растворами органическое вещество из водного слоя переходит в слой орга-

нического растворителя. Таким образом отделяют органические вещества от неорганических, а последние — друг от друга. В научных лабораториях и на заводах существуют автоматические приборы для проведения многократной и сложной экстракции.

• **Хроматография** — распространённый метод очистки веществ в органической химии, основан на различиях адсорбционных свойств веществ, т. е. на различной поглощаемости компонентов смеси определённым веществом — адсорбентом. Основы этого метода заложил русский учёный М.С. Цвет (1903). Существуют различные виды хроматографии, широко применяемые в лабораториях и на производствах. Для проведения хроматографии используют разные установки. В наиболее наглядном и простом виде этот процесс проходит в хроматографической колонке и в тонком слое сорбента (рис. 17, а, б). С помощью хроматографии можно разделять и идентифицировать жидкие и газовые смеси, что бывает невозможно сделать другими методами. В лаборатории используют также хроматографию на бумаге, с помощью которой разделяют и идентифицируют малые количества веществ (рис. 17, в).

Все описанные выше методы используются и для идентификации, и для очистки органических веществ как в лаборатории, так и в промышленности.

2. Качественный и количественный анализ органических соединений

Исследование выделенного в чистом виде органического соединения обычно начинается с выявления того, из каких элементов оно состоит (с элементным качественным анализом веществ и установлением их молекулярной формулы вы уже познакомились при изучении главы 1).

Элементный количественный анализ органических веществ проводится путём их сжигания в приборах, позволяющих количественно уловить продукты сгорания. Обычно в простых случаях (когда органическое вещество содержит атомы углерода, водорода, кислорода и азота) улавливают и взвешивают образовавшиеся при его сгорании диоксид углерода и воду (азот выделяется в виде N_2). Если в составе соединения имеются ещё и другие элементы, то для их обнаружения к прибору подключают дополнительные поглотительные трубки для улавливания продуктов их сжигания. В научных и промышленных условиях используются разные, более сложные установки, улавливающие и автоматически анализирующие и измеряющие образуемые продукты сгорания органических веществ. Чтобы уменьшить расход веществ и ускорить работу установок, используют микроанализ (микроопределение), т. е. работают с такими аппаратами и при таких условиях, которые позволяют использовать для анализа 3–5 мг вещества.

3. Химические методы исследования строения органических веществ и их структурных формул

Несмотря на преимущественное значение в выполнении этой задачи физико-химических методов, задачу установления структурной формулы можно решить и химическими методами. Примером может служить установление строения и структурной формулы этилового спирта с помощью количествен-

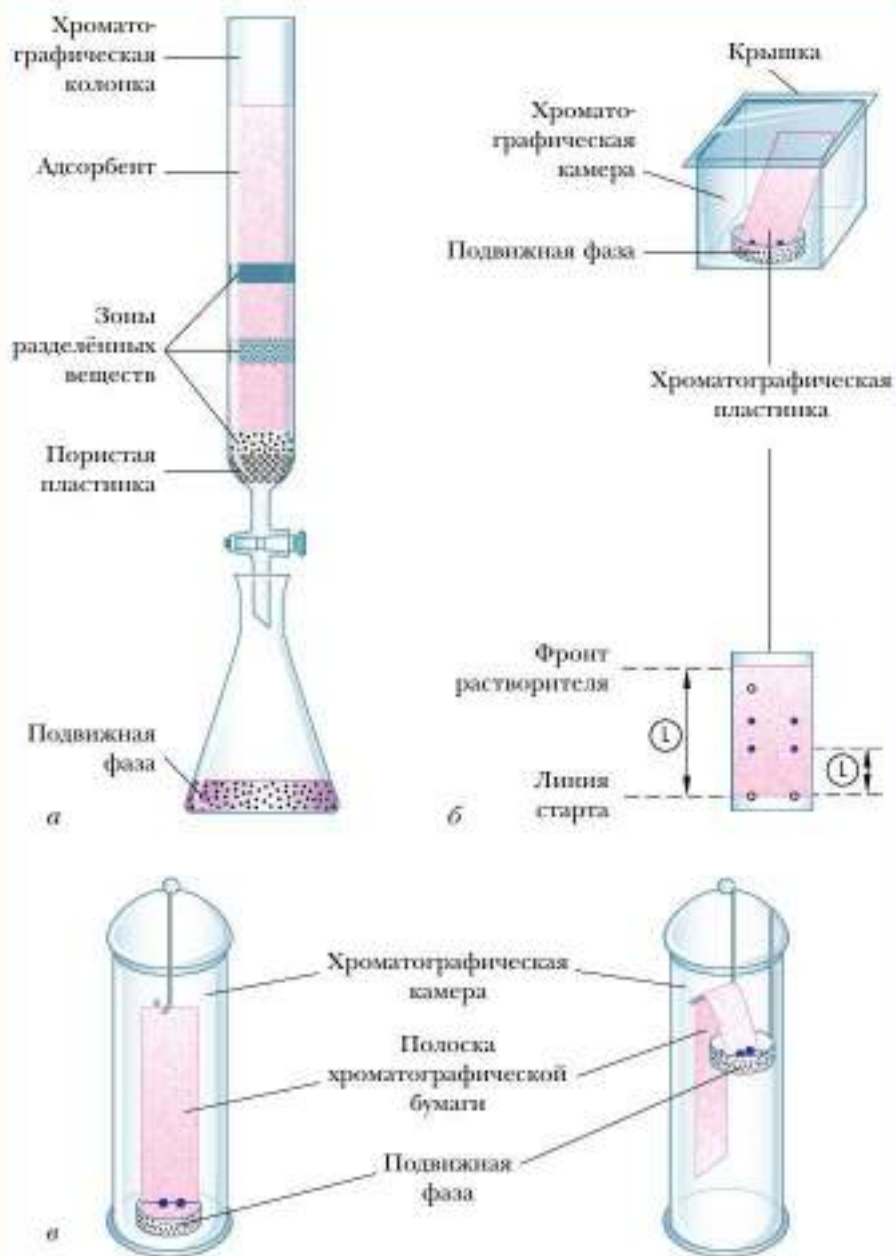


Рис. 17. Виды хроматографии: *a* – в колонке; *б* – в тонком слое сорбента; *а* – на бумаге

ного опыта, с которым вы подробнее познакомитесь в дальнейшем. Их установление может быть осуществлено и посредством изучения свойств вещества. Например, вещество, имеющее формулу $C_3H_6O_2$, представляет собой жидкость с резким запахом, с температурой кипения $118,1\text{ }^\circ\text{C}$ и плавления $16,8\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворимую в воде, водный раствор окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, т. е. имеет кислую реакцию. По этому признаку можно предположить, что это может быть карбоновая кислота. Предположение о наличии в составе соединения карбоксильной группы $-\text{COOH}$ можно подтвердить исследованием химических свойств соединения.

4. Физические методы исследования структуры и свойств органических соединений

Среди них выделяют спектральные и дифракционные физические методы.

Спектральные методы связаны с воздействием на вещество электромагнитного излучения. Важнейшими из них являются: а) электронная, или ультрафиолетовая, спектроскопия; б) колебательная, или инфракрасная, спектроскопия; в) спектроскопия ядерно-магнитного резонанса. Эти методы основаны на излучении спектров поглощения. Общий принцип сводится к тому, что любое электромагнитное излучение, в том числе и свет, проходит через вещество, которое может его поглощать.

• **Электронная спектроскопия (УФ-спектроскопия)** применяется для идентификации и установления структуры соединений, анализа их смесей и закономерностей протекания реакций в видимой области, что связано с поглощением света органическими соединениями в ближайшей ультрафиолетовой (200–380 нм) и видимой (380–800 нм) областях спектра. Физическая сущность её состоит в том, что энергия света частично превращается во внутреннюю энергию вещества — энергию его молекул, атомов, электронов, ядер атомов. Этим поглощением управляют квантовые законы. Поглощение энергии в этой области связано с возбуждением валентных электронов. Поэтому УФ-спектры особенно хорошо отражают строение веществ с подвижными электронами, например ароматических соединений.

• **Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)** осуществляется в области длинноволнового излучения. Инфракрасные лучи несут относительно небольшую энергию, которая может лишь возбудить колебание атомов в молекулах, зависящее от их собственной природы и от характера связи в молекуле. Поэтому данный метод даёт особенно ценную информацию о строении молекул органических соединений.

• **Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)** — наиболее мощный из применяемых в настоящее время методов исследования органических соединений. ЯМР основан на способности ядер некоторых атомов поглощать магнитное излучение, когда они находятся во внешнем магнитном поле. Он не только даёт информацию о химическом и пространственном строении веществ, но и позволяет экспериментально оценить электроотрицательность отдельных групп атомов, направление и силу индукционных и закономерных

электронных сдвигов. Он связан с измерением поглощения электромагнитных излучений очень высоких частот, т. е. с областью радиоволн. С помощью метода ЯМР получают точную характеристику атомов углерода, имеющих в исследуемом соединении. Для использования этого метода служат установки — спектрометры ЯМР.

Дифракционные методы включают в себя рентгенографию и электронографию.

• **Рентгенография** основана на явлении дифракции рентгеновских лучей, которые имеют длины волн, соизмеримые с межъядерными расстояниями в исследуемом соединении. Рентгенография, или рентгеноструктурный анализ, используется для исследования пространственного расположения атомов в соединениях, находящихся в кристаллическом состоянии, т. е. для изучения кристаллических решёток. При облучении кристаллов рентгеновскими лучами происходит рассеивание (отражение) лучей электронами атомов.

• **Электронография** применяется для изучения атомной структуры кристаллов, аморфных тел и жидкостей, молекул газов и паров.

Задания

1. Составьте схему классификации методов исследования органических соединений и дайте её обоснование.
2. Составьте таблицу, характеризующую цели, суть, области и примеры применения разных методов исследования органических соединений.
3. Используя химическую энциклопедию, Интернет и другие источники, найдите более полную информацию о заинтересовавших вас методах исследования веществ.



Глава 4. Теоретические основы, классификация и закономерности протекания реакций органических соединений

Рассмотрим классификацию и особенности органических реакций. Химические реакции – основной объект науки химии. В процессе химических реакций осуществляется превращение одних веществ в другие, проявляются их химические свойства, синтезируются необходимые человеку новые соединения и материалы, многие из которых не существуют в природе.

Реакции с участием органических соединений подчиняются общим законам (закон сохранения массы и др.) и проявляют общие закономерности протекания. В их описании участвуют общие понятия химии – энергия активации, реакционная способность, скорость химической реакции, тепловой эффект реакции, обратимые реакции, катализ и др. Вместе с тем органические реакции имеют и отличительные особенности, которые будут раскрыты в данной главе.

§7

Теоретические основы протекания реакций органических соединений



Какие явления относятся к химическим?

Приведите примеры химических реакций неорганических веществ, назовите их признаки и условия, при которых они протекают.

Какие факторы влияют на химические реакции? Приведите примеры влияния некоторых факторов.

Поскольку реакции органических соединений подчиняются общим теориям и закономерностям протекания химических реакций, из курса химии основной школы вспомните следующие общие понятия:

- сущность химических реакций и условия их протекания;
- тепловой эффект реакций;
- влияние природы вещества на его реакционную способность;
- условия и направление протекания химической реакции;
- скорость химической реакции и факторы, влияющие на неё;
- химическое равновесие и факторы его смещения;
- катализаторы;
- типы реакций и закономерности их протекания.

Задание. Каковы причины протекания химических реакций? Раскройте их на примере реакции синтеза воды. Что такое тепловой

эффект химической реакции и как он обозначается? На примере горения метана (CH_4) в кислороде раскройте сущность этого процесса и запишите термохимическое уравнение.

Вы уже встречались с понятием «система» и в курсе биологии, и в курсе химии основной школы (в частности, знакомы с молекулой, веществом, раствором как системами). В химии под системой понимают *вещество* или *совокупность веществ*, а также химические реакции, в которых участвуют вещества. В химической реакции вещества и их частицы являются реагентами и продуктами реакции. Поэтому *химическую систему* рассматривают и как реакционную смесь. Химические системы подразделяют на однородные и гетерогенные.

Гомогенная система	Гетерогенная система
Химическая система, в которой компоненты находятся в одной фазе, или в одном агрегатном состоянии (чаще всего в жидком или газообразном). Граница между компонентами практически отсутствует	Химическая система, в которой компоненты находятся в разных агрегатных состояниях (фазах) или в виде несмешивающихся жидкостей. Химические реакции протекают на границе раздела между реагентами
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{t} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ (все вещества находятся в жидкой фазе)	$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\uparrow$ (вещества находятся и в жидком, и в твёрдом, и в газообразном состоянии)

В соответствии с приведёнными выше примерами химические реакции делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*.

На скорость химической реакции влияют многие *факторы*: катализатор, поверхность соприкосновения веществ, температура, давление, природа реагентов и др.

Задание. Приведите примеры опытов, доказывающих влияние отдельных факторов на скорость химической реакции.

Все реакции (как органических, так и неорганических соединений) сопровождаются *изменением энергии* химической системы.

Энергия химической реакции в целом — это энергия, которая выделяется или поглощается в результате реакции.

Из курса 9 класса вы уже знаете, что количество выделенного или поглощённого в ходе реакции тепла называется **тепловым эффектом химической реакции** (рис. 18).

Тепловой эффект
химической реакции

Показывает количество теплоты,
которое выделяется или поглощается
при химической реакции

Обозначается Q

Единица измерения Дж/моль
(кДж/моль)

Рис. 18. Тепловой эффект химической реакции

Вы знаете также, что реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими* ($+Q$), а реакции, протекающие с поглощением теплоты, – *эндотермическими* ($-Q$). Химическое уравнение, в котором указывается тепловой эффект, называется *термохимическим*.

Многие реакции органических веществ являются *каталитическими*, т. е. протекают в присутствии катализаторов.

Задания. Приведите примеры каталитических реакций.

Катализаторами называются вещества, которые увеличивают скорость реакции, участвуют в ней как реагенты, образуя промежуточные активные комплексы, но не входят в состав конечных продуктов реакции.

Вещества, снижающие скорость реакции, называют *ингибиторами*.

В реакциях органических веществ имеют место следующие **виды катализа**.

Гомогенный катализ осуществляется преимущественно в газовой и жидкой среде, где катализатор и реагенты находятся в одной фазе. Функции катализаторов здесь чаще всего выполняют кислоты и основания. Примером гомогенного катализа может служить каталитическое окисление этилена до уксусного альдегида, промышленное получение уксусной кислоты из углеводородов нефти и др.

Гетерогенный катализ протекает при реакциях на поверхности раздела фаз, где катализатор находится в другой фазе (как правило, твёрдой) по сравнению с реагентами, например гидрирование ацетилена в присутствии никеля или платины.

Ферментативный катализ имеет место в биохимических процессах, протекающих в живых организмах; катализаторами здесь являются ферменты.

Ферменты — это сложные вещества белкового происхождения, обладающие узко специфическим каталитическим действием. Каждая из биохими-

ческих каталитических реакций имеет свой определённый фермент. Природой фермента будут определяться конкретные виды связей реагента в реакции. Примерами таких реакций могут служить реакции ферментативного гидролиза углеводов, жиров, белков, протекающие в нашем организме.

Следует иметь в виду, что катализаторы чувствительны к ядам. Например, металлические катализаторы, которые используются в реакциях гидрирования, отравляются соединениями серы, мышьяка, ртути и др.

Яды катализатора — вещества, «отравляющие» катализатор активнее, чем молекулы реагента, и выводящие катализатор из сферы применения. Как правило, катализатор — весьма дорогостоящий компонент производства. Поэтому в промышленности уделяют большое внимание очистке реагентов от каталитических ядов.

Часто в каталитических реакциях используются специальные вещества — промоторы. **Промоторы** — добавки, увеличивающие активность катализатора.

В разработку теории катализа и практику подбора и применения катализаторов большой вклад внёс отечественный учёный Г.К. Боресков, основатель Института катализа РАН.

Основные понятия

Гомогенная и гетерогенная система • Энергия химической реакции • Тепловой эффект реакции • Катализаторы • Ингибиторы

Вопросы и задания

1. Что такое химическая реакция, какие признаки и условия её протекания вы знаете?
2. Что такое тепловой эффект реакции? Приведите примеры термохимического уравнения экзотермической и эндотермической органических реакций.
3. Природный газ содержит 97,7 % метана, 1,2 % этана, 1,1 % пропана. Вычислите объём кислорода (н. у.), который нужно затратить на полное сжигание 1 м³ такого газа.
4. Установите сходство и различия между понятиями «химические свойства» и «реакционная способность» соединений.
5. Используя Интернет, подготовьте сообщение об истории разработки теории катализа.

? Что происходит с веществами в процессе химической реакции? На примере конкретной реакции дайте пояснение.

Реакции с участием органических соединений подчиняются тем же общим законам, что и реакции неорганических веществ, их протекание также идёт по тем же закономерностям.

Вместе с тем **органические реакции имеют специфические особенности.**

1. Большинство изученных вами реакций неорганических веществ осуществляется преимущественно в водных растворах с участием ионов, и поэтому такие реакции протекают очень быстро. Органические реакции *протекают значительно медленнее*, чем неорганические, часто требуют жёстких условий для осуществления (повышенные температуры, давление, катализаторы).

2. Органические реакции, в отличие от неорганических, часто протекают *в несколько стадий*, т. е. получение их продукта идёт не через одну, а через несколько реакций, поэтому они редко дают высокий выход продукта.

3. При записи органических реакций не используют знак равенства, отражающий стехиометрические соотношения между реагентами и продуктами реакций, а приводят схемы реакций, где вместо знака равенства *ставят стрелку*, указывающую направление реакции, над ней записывают условия протекания реакции (температура, давление, катализатор и др.).

4. В большинстве биохимических реакций, т. е. органических реакций, протекающих в живых организмах, изменению подвергается не вся молекула органического соединения, а только её часть — *реакционные центры молекулы*.

Классификация реакций органических соединений. Чтобы ориентироваться в многообразии реакций органических соединений и облегчить процесс их усвоения, необходима их классификация. Для осуществления этой логической операции надо выбрать наиболее общие классификационные признаки.

Безусловно, реакции органических веществ, как и неорганических, могут быть экзотермическими и эндотермическими, гомогенными и гетерогенными, каталитическими и некаталитическими, обратимыми и необратимыми и т. д. Их также можно классифицировать по составу исходных веществ и продуктов реакции. Все они имеют одинаковые общие признаки и подчиняются общим законам протекания химических реакций.

Вместе с тем эти реакции имеют свои особенности, которые обусловлены *особенностями строения* органических соединений.

Рассмотрим классификацию по направлению и конечному результату (продукту) химического превращения.

По этим признакам органические реакции делят на три основных типа: *замещения*, *присоединения*, *элиминирования*, или отщепления. Часто выделяют и такие, как окисление и восстановление.

1. Реакции замещения. Под замещением понимают замену атома или группы атомов на другой атом или группу атомов. В результате реакции замещения образуются два разных продукта. К таким реакциям относятся: галогенирование и нитрование алканов; этерификация и алкилирование карбоновых кислот; многочисленные реакции простых полярных молекул (H_2O , NH_3 , Cl_2 , I_2 , Br_2 и др.) с эфирами, спиртами, галогенопроизводными.

Общая схема: $A-B + C \rightarrow A-C + B$

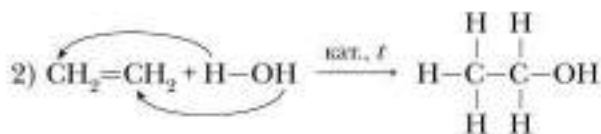
Примеры: 1) $CH_3-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3CH_2Br + HBr$
2) $C_2H_5Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$

Задание. Приведите примеры каждого из перечисленных выше видов замещения и докажете принадлежность к данному типу и виду реакций.

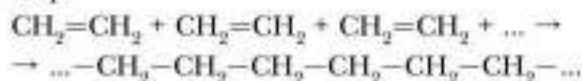
2. Реакции присоединения. Под реакцией присоединения понимают введение атома или группы атомов в молекулу непредельного соединения, что сопровождается разрывом в этом соединении π -связей. В ходе взаимодействия двойные связи превращаются в одинарные, а тройные – в двойные или одинарные.

Общая схема: $>C=C< + A-B \rightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \\ A \quad B \end{array}$

Примеры: 1) $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ Br \quad Br \end{array}$

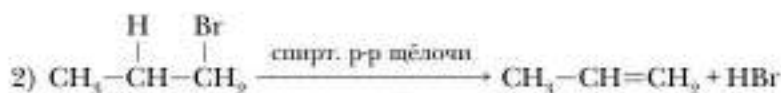
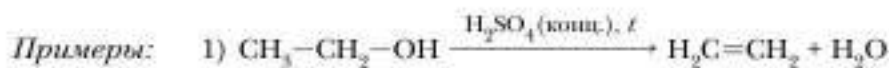
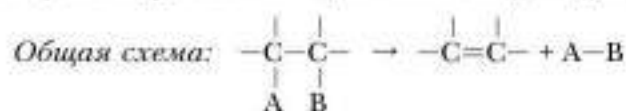


К реакциям присоединения относятся и реакции полимеризации, например:



Проблема. Докажите принадлежность реакции полимеризации к типу реакций присоединения и приведите пример такой реакции.

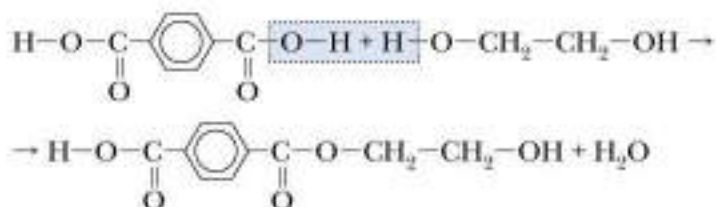
3. Реакции элиминирования, или отщепления. Это реакции, в ходе которых происходит отщепление атомов или их групп от органической молекулы с образованием кратной связи (дегидрогенизация, дегидратация и др.).



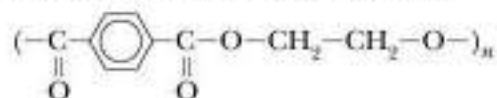
Реакции отщепления возможны при достаточно высоких температурах. При этом отщепляются, как правило, энергетически стабильные частицы — молекулы веществ (H_2O , CO , CO_2 и др.).

Реакции поликонденсации относятся к реакциям замещения, но их часто выделяют как особый тип органических реакций, имеющих специфику и большое практическое значение. Это реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ получаются высокомолекулярные соединения (полимеры) и как побочный продукт образуется новое низкомолекулярное вещество (вода и др.).

Пример — получение полиэфир лавсана:



Вначале при отщеплении одной молекулы H_2O образуется сложный эфир, на одном конце молекулы которого карбоксильная группа, а на другом — группа $-\text{OH}$. Затем они вступают в реакцию с такими же молекулами, образуя полимер (полиэфир) лавсан:



Полиэфир лавсан (на этикетках часто пишут просто «лавсан») широко используют для изготовления разных тканей, плёнок, бутылок и др.

Реакции окисления и восстановления сопровождаются изменением степени окисления атома углерода в соединениях, где атом углерода — реакционный центр.

Обратите внимание, что значения валентности и степени окисления углерода в органических соединениях не всегда совпадают (табл. 1).

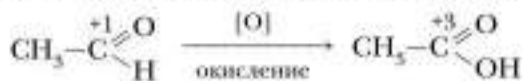
Таблица 1. Соотношение значений валентности и степени окисления атома углерода в соединениях

Формула соединения	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$
Валентность атома углерода	IV	IV	IV	IV
Степень окисления атома углерода	-4	-2	0	+2

Рассмотрим примеры реакций окисления и восстановления органических веществ.

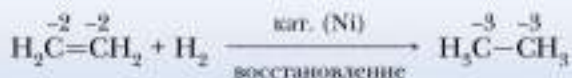
Пример 1

Реакция окисления характеризуется образованием новых связей углерода с более электроотрицательным элементом (галогеном, кислородом, азотом, серой и др.) и повышением положительной степени окисления атома углерода. Атом-окислитель (или восстановитель) указан в квадратных скобках.



Пример 2

Реакция восстановления характеризуется увеличением отрицательной степени окисления атома углерода и образованием новых связей C—H:



В ходе изучения органической химии вы будете иметь дело с самыми разнообразными реакциями органических веществ, относящимися к различным типам. Вы будете постоянно обращаться к данной главе, дающей общие представления об этих реакциях и их типах, конкретизируя их и расширяя знания о них. Алгоритм описания реакций поможет вам в решении этой задачи.

Алгоритм описания химической реакции

Действие	Примеры
1. Составить схему реакции, указать особенности и условия её протекания	
2. Дать общую характеристику природы исходных веществ (реагентов), их реакционной способности	
3. Определить принципиальную возможность и направление химической реакции	
4. Охарактеризовать скорость химической реакции, влияние на неё различных факторов	
5. Дать характеристику химической реакции (тепловой эффект, обратимость, катализ и т. д.)	
6. Указать закономерности протекания данной химической реакции	
7. Определить тип химической реакции и привести доказательство её принадлежности к данному типу	


Основные понятия

Особенности реакций органических соединений · Классификация по направлению и продуктам: замещения, присоединения, элиминирования, поликонденсации, окисления и восстановления

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры химических реакций замещения, присоединения, элиминирования, поликонденсации, окисления и восстановления.

2. Приведите примеры реакций взаимодействия хлора с пропаном, пропиленом. Составьте схемы (уравнения) соответствующих реакций и укажите их тип.
3. Напишите уравнения реакций присоединения, в которых 1 моль пропина присоединяет: а) 1 моль брома; б) 2 моль водорода. Назовите продукты реакции.
4. При сжигании углеводорода массой 2,1 г получили 6,6 г оксида углерода(IV) и 2,7 г воды. Относительная плотность органического соединения по водороду равна 42. Выведите молекулярную формулу углеводорода.
5. Пользуясь приведённым в параграфе алгоритмом, а также учебником 9 класса, справочными материалами или Интернетом, опишите следующие химические реакции: а) взаимодействие азота с водородом при производстве аммиака; б) окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI) при производстве серной кислоты.



Раздел II

Классы органических соединений. Углеводороды

Глава 5. Предельные углеводороды

Мир органических веществ, их реакции и области применения начнём изучать с самых простых веществ — с класса углеводородов, состоящих из двух химических элементов — углерода и водорода. Все остальные классы органических соединений можно рассматривать как производные углеводородов.

§9

Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов

- ? Какие углеводороды называются предельными? Что такое гомологи? Приведите два примера гомологов предельных углеводородов. Что такое гомологический ряд и гомологическая разность?

Изучение этого класса органических соединений начнём с предельных углеводородов как более простых соединений и родоначальников других классов.

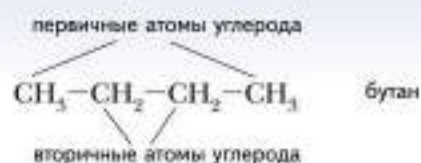
Предельные углеводороды — это углеводороды, молекулы которых содержат только простые (одинарные) σ -связи: C–H и C–C.

К предельным углеводородам относятся *алканы*.

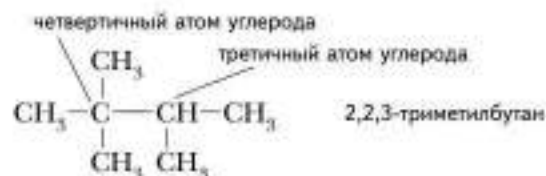
! **Алканами** называют углеводороды, в которых все валентности атомов углерода, не затраченные на образование простых C–C-связей, насыщены атомами водорода.

Молекулы алканов могут иметь неразветвлённую (нормальную) цепь, когда атомы углерода соединены не более чем с двумя атомами углерода.

Молекулы нормальных алканов имеют неразветвлённое строение и содержат только первичные и вторичные атомы углерода:



Соответствующим алканам с нормальной углеродной цепью изомерны алканы с разветвлённой углеродной цепью. Их молекулы, кроме первичных и вторичных атомов углерода, содержат третичные и четвертичные атомы углерода (см. § 2).



Самый простой углеводород – метан. Он является родоначальником гомологического ряда алканов (табл. 2).

Таблица 2. Гомологический ряд алканов

Углеводород	Формула		Агрегатное состояние (20–25 °С)	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
	молекулярная	структурная			
1	2	3	4	5	6
Метан	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-184,0	-162,0
Этан	C_2H_6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	Газ	-172,0	-89,0
Пропан	C_3H_8	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Газ	-190,0	-42,0
Бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Газ	-135,0	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Жидкость	-131,6	+36,0
Гексан	C_6H_{14}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	Жидкость	-94,3	+69,0

1	2	3	4	5	6
Гептан	C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Жидкость	-90,5	+98,4
Октан	C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Жидкость	-56,5	+125,8
Нонан	C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Жидкость	-53,7	+150,8
Декан	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Жидкость	-30,0	+174,0
...					
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	$CH_3-(CH_2)_{13}-CH_3$	Жидкость	+10,0	+270,5
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$	Твёрдое вещество	+20,0	+287,5
Общая формула алканов C_nH_{2n+2}					



Гомологическим рядом называют ряд соединений, сходных по своему строению и свойствам, но отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп $-CH_2-$.

Все углеводороды в этом гомологическом ряду имеют одинаковое строение и обладают одинаковыми свойствами.

Итак, в гомологическом ряду алканов имеют место следующие закономерности, определяемые увеличением относительной молекулярной массы:

- 1) осуществляется переход агрегатного состояния от газообразного к жидкому, затем к твёрдому;
- 2) увеличиваются, как правило, температура плавления и кипения.

Задание. Рассмотрите таблицу 2 и ответьте: как изменяются с увеличением относительной молекулярной массы физические свойства алканов? Повторите материал о гибридизации атомных орбиталей (§ 5).

Электронное и пространственное строение алканов. Вы уже знаете, что все атомы углерода при образовании ковалентных связей находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и соединены между собой σ -связями. Молекулы метана в пространстве имеют тетраэдрическое строение. Это идеальный тетраэдр с валентным углом $H-C-H$, равным $109^\circ 28'$ (см. рис. 7, с. 39).

Рассмотрите модели пространственного строения молекул метана (рис. 19) и этана (рис. 20).

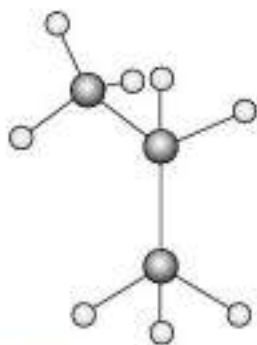


Рис. 21. Шаростержневая модель молекулы пропана

Начиная с пропана, атомы углерода расположены в пространстве не по прямой линии, а зигзагообразно (рис. 21). Валентные углы в молекулах гомологов метана отличаются от идеальных значений, например: в пропане угол $C-C-C$ равен $112,5^\circ$, а валентные углы $H-C-H$ могут иметь значения от 104 до 106° .

Убедимся на практике в том, что молекулы углеводородов имеют зигзагообразное строение. Для этого построим шаростержневые модели некоторых алканов, помня о том, что атом углерода в предельных углеводородах находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

1. Используя набор для составления шаростержневых моделей или пластилин двух цветов и спички, соберите шаростержневую модель молекулы метана (см. рис. 19). Для изображения атомов углерода используйте шарики чёрного цвета, а для изображения атомов водорода – шарики белого цвета. Если для составления моделей вы будете применять пластилин, то изготовьте шарики двух цветов (атомы углерода и водорода) и скрепите их между собой с помощью спичек (помните, что атомный радиус углерода больше атомного радиуса водорода).

2. Соберите шаростержневую модель молекулы этана (см. рис. 20). Для этого в модели метана замените один атом водорода на группу атомов $-CH_3$.

3. Самостоятельно соберите шаростержневые модели молекул бутана и пентана. Убедитесь, что атомы в молекулах могут свободно вращаться вдоль химических связей.

Основные понятия

Предельные углеводороды (алканы) • Гомологи • Гомологический ряд • Шаростержневые и масштабные модели молекул углеводородов

Вопросы и задания

1. Зная общую формулу алканов, составьте молекулярные формулы углеводородов, в молекулах которых содержится: а) 15 атомов углерода; б) 19 атомов углерода.

2. Запишите структурную формулу пропана, показав зигзагообразное строение углеродной цепи.

3. Объясните механизм sp^3 -гибридизации атомов углерода в предельных (насыщенных) углеводородах на примере молекулы метана или этана.

4. Составьте молекулярные формулы двух гомологов пропана. Вычислите массовую долю углерода в одном из них.

5. При сжигании алкана массой 4,4 г выделилось 13,4 г оксида углерода (IV). Относительная плотность вещества по воздуху равна 1,52. Определите молекулярную формулу алкана.

6. Используя Интернет, рассмотрите динамические модели строения и вращения молекул разных углеводородов.

? Чем определяется многообразие углеводородов? Что такое изомерия? Какие соединения называются изомерами?

Вы уже знакомы с химической номенклатурой и явлением изомерии. Химическое строение часто называют структурой вещества, поэтому такие изомеры называются *структурными*, а вид изомерии — *структурной изомерией*, или *изомерией углеродного скелета* (см. § 2).

Рассмотрите таблицу 3, в которой приведены числа возможных изомеров алканов.

Таблица 3. Возможные и полученные изомеры алканов

Углеводород	Молекулярная формула	Число возможных изомеров
Бутан	C_4H_{10}	2
Пентан	C_5H_{12}	3
Гексан	C_6H_{14}	5
Гептан	C_7H_{16}	9
Октан	C_8H_{18}	18
Нонан	C_9H_{20}	35
Декан	$C_{10}H_{22}$	75
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	366 319

Изомерия углеродного скелета — одна из причин многообразия органических соединений. Из приведённой таблицы видно, что с увеличением относительной молекулярной массы углеводорода увеличивается число изомеров.

Задание. Запишите структурные формулы возможных изомеров гексана.

Проблема. Органических соединений очень много. Вы только что убедились на практике — пять разных веществ имеют одну и ту же молекулярную формулу. Как узнать, о каком веществе идёт речь?

? Для чего нужна номенклатура веществ? Дайте ей определение.

Чтобы составить названия органических соединений, надо знать радикалы углеводородов (табл. 4), их названия, структурные формулы и правила номенклатуры.

Таблица 4. Предельные углеводороды и их одновалентные радикалы

Предельные углеводороды		Одновалентные радикалы	
Название	Молекулярная формула	Название	Молекулярная формула
Метан	CH_4	Метил	$-\text{CH}_3$
Этан	C_2H_6	Этил	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Пропан	C_3H_8	Пропил	$-\text{C}_3\text{H}_7$
Бутан	C_4H_{10}	Бутил	$-\text{C}_4\text{H}_9$
Пентан	C_5H_{12}	Пентил (амил)	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$

Свободными радикалами называются частицы с неспаренными электронами на внешних орбиталях, обладающие высокой реакционной способностью.

Учёные используют международную, или систематическую, номенклатуру, разработанную Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Вы с ней уже знакомы (см. § 2).

Задание. Повторите правила составления названий алканов (см. § 2 и 6), составьте их структурные формулы и дайте названия построенным вами изомерам гексана по международной номенклатуре.

Вы можете поупражняться в изготовлении шаростержневых моделей изомеров. Для этого нужно снова воспользоваться набором шариков для составления шаростержневых моделей или пластилином и спичками.

1. Соберите, как вы это делали на прошлом уроке, две шаростержневые модели молекулы бутана. Одну из них оставьте без изменений, а в другой модели поменяйте местами концевую группу атомов $-\text{CH}_3$ и один из атомов водорода, находящихся у среднего атома углерода. Сравните модели. Запишите в тетради структурные формулы соединений, которые соответствуют изготов-

ленным вами моделям, и дайте им названия по международной номенклатуре.

2. Соберите шаростержневую модель молекулы пентана с неразветвлённой цепью атомов углерода. Составьте модели возможных изомеров пентана. В тетради запишите структурные формулы, которые соответствуют изготовленным вами моделям, дайте им названия по международной номенклатуре.

Основные понятия

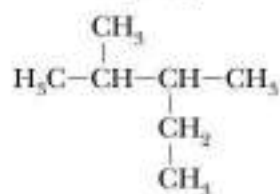
Структурная изомерия алканов • Изомеры • Номенклатура алканов • Шаростержневые модели молекул алканов

Вопросы и задания

▲ 1. Запишите структурные формулы изомеров гептана и назовите их по систематической номенклатуре.

■ 2. Выберите правильный ответ.

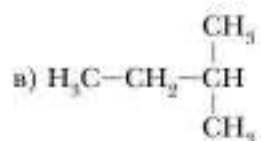
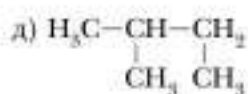
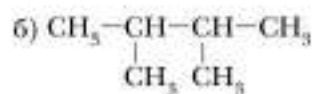
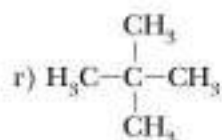
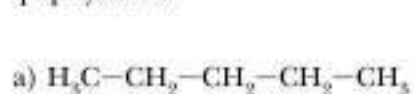
Углеводород разветвлённого строения



имет название

- а) 2,3-диметилпентан
- б) 2-метил-3-этилбутан
- в) 3,4-диметилпентан

■ 3. Сколько веществ изображено предложенными структурными формулами?



- 4. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 5 л пропан-бутановой смеси, массовая доля пропана в которой составляет 5 %?
- 5. Чем отличаются гомологи от изомеров? Приведите примеры.

§11

Физические и химические свойства алканов и их применение

- ❓ Какие углеводороды называются предельными, или насыщенными, и почему они так называются? В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в предельных углеводородах? Какие химические свойства можно ожидать у алканов, исходя из их строения?

Явление гомологии в химии имеет важное значение. Оно позволяет изучить свойства целого класса соединений на примере нескольких представителей гомологического ряда и установить закономерности изменения физических свойств гомологов, чтобы сделать выводы о свойствах других гомологов.

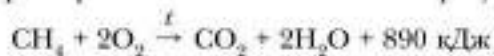
Задание. Изучив таблицу 2 на с. 68, установите закономерности изменения физических свойств алканов.

Рассмотрим свойства предельных углеводородов. Эти вещества являются малоактивными и имеют ещё одно название – **парафины** (от лат. *parum* – «мало» и *affinis* – «родство»).

Проблема. Объясните причину невысокой химической активности алканов, рассмотрев их строение (см. § 9).

Химические свойства алканов проявляются в реакциях.

1. Реакция горения. При горении алканов выделяется большое количество теплоты (экзотермическая реакция), поэтому некоторые углеводороды используют в качестве топлива. Однако они горят по-разному, например: метан, этан, пропан, бутан сгорают полностью и горят бесцветным пламенем, а при горении гексана и гептана образуется много копоти. Почему?



Помните: смесь метана с воздухом или кислородом взрывоопасна!

Наиболее сильный взрыв происходит при смешивании метана с кислородом в соотношении 1:2 или с десятью объёмами воздуха (1:10). Такая смесь может образовываться в каменноугольных шахтах, в котельных, в жилых помещениях.



Какие реакции называются реакциями замещения и в чём их сущность?

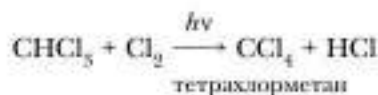
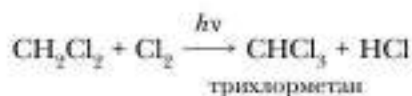
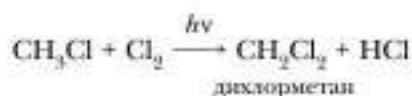
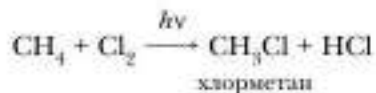
2. Реакции замещения. Для алканов характерны реакции радикального замещения, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-нибудь группу атомов. К таким реакциям относятся *галогенирование* и *нитрование* алканов.

Атом углерода в предельных углеводородах находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Это значит, что химические реакции, в которые они вступают, связаны с разрывом достаточно прочных σ -связей (C—C и C—H).

А. Галогенирование. Примером может служить реакция с хлором, при которой происходит последовательное замещение атомов водорода на атомы хлора под действием света или нагревания.

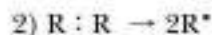
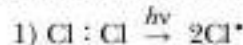


Николай Николаевич
Семёнов
(1896–1987)

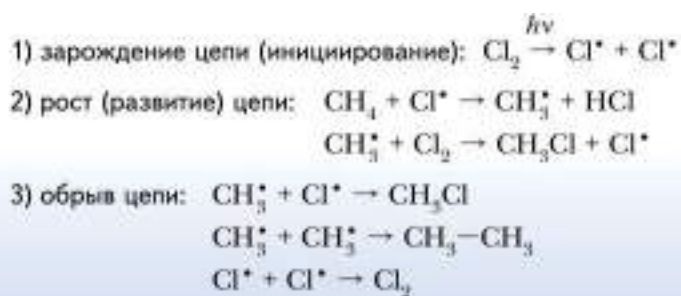


Рассмотрим *механизм реакции галогенирования*.

Эта реакция идёт через определённую последовательность элементарных процессов, или стадий, она является *цепной*, так как первая стадия инициирует развитие последующих стадий:



Для многих свободнорадикальных реакций характерен цепной механизм, который включает три стадии: **зарождение**, **развитие** и **обрыв цепи**. Эти реакции прекращаются при исчезновении в системе свободных радикалов.

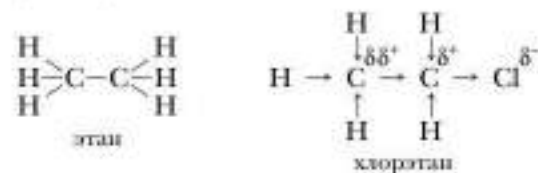


В разработку цепных реакций большой вклад внесли отечественный физик академик Н.Н. Семёнов и английский учёный С. Хиншелвуд, удостоенные Нобелевской премии.

Проблема. Как объяснить, что в реакциях радикального замещения (галогенирования) алканов легче всего замещаются атомы водорода у третичных, а затем у вторичных и первичных атомов углерода?

Решение этой проблемы связано с энергией связей C–H в простейших алканах. В этане она составляет 417 кДж/моль, для звена CH₂ в пропане — 396 кДж/моль, в изобутане для звена CH — 376 кДж/моль.

В реакции галогенирования алканов образуются вещества, которые называются *галогеноалканами*. Они являются одними из важнейших соединений в органическом синтезе. Реакционная способность галогеноалканов определяется характером связи «углерод — галоген» и структурой молекулы. В продукте хлорирования метана — хлорметане — образуется связь C–Cl, в результате чего молекула принимает форму неправильного тетраэдра (рис. 22). Такая же связь есть в молекуле хлорэтана.

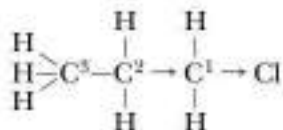


Электронная плотность в молекуле хлорэтана по сравнению с молекулой этана смещена в сторону атома хлора. Смещение электронной плотности обозначают прямыми стрелками. Связь C–C становится *полярной*. Полярность одной ковалентной связи является причиной смещения электронной

плотности соседних σ -связей в сторону атома более электроотрицательного элемента (в данном случае хлора). Таким образом, при введении в углеродную цепь более электроотрицательных или более электроположительных заместителей проявляется *индуктивный эффект*.

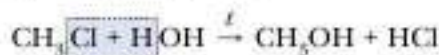
Смещение электронной плотности σ -связей за счёт различия электроотрицательностей связанных атомов называется *индуктивным эффектом*.

Атом углерода метильной группы, на котором создаётся дефицит электронной плотности, стремится компенсировать свой заряд, оттягивая электронную плотность от соседних атомов водорода. Связи С—Н в молекуле хлорметана становятся менее прочными, атомы водорода легче замещаются на атомы хлора, чем первый атом водорода в молекуле метана. Так же происходит и в молекуле этана. Однако влияние атома хлора в молекуле 1-хлорпропана на третий атом углерода практически не сказывается:



При увеличении углеводородного радикала индуктивный эффект в цепи атомов быстро затухает.

Влияние атомов в молекуле взаимно. Радикал (метил) в свою очередь влияет на атом хлора: метан не взаимодействует с водой, а хлорметан вступает в реакцию гидролиза:



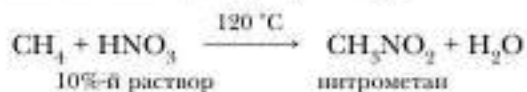
Галогеноалканы находят широкое применение. Например, *хлорметан* CH_3Cl используется в качестве хладагента в холодильных установках. *Хлорэтан* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — легкоиспаряющаяся жидкость, применяется в медицине для местной анестезии.

Трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 — бесцветная тяжёлая жидкость со сладковатым запахом. Негорюч, почти не растворяется в воде, хорошо растворяет жиры, смолы, каучуки. Хлороформ обладает сильным наркотическим действием. В настоящее время его использование для наркоза ограничено из-за сравнительно высокой токсичности.

Триодметан (иодоформ) CHI_3 — твёрдое вещество желтоватого цвета с резким характерным запахом. Применяется наружно как антисептическое средство в виде мазей и присыпок.

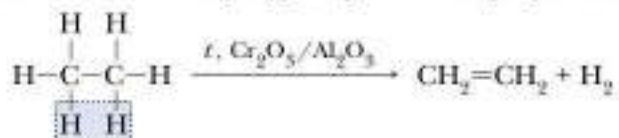
Тетрахлорметан CCl_4 – тяжёлая бесцветная жидкость с характерным запахом. Плохо растворим в спирте, эфире, практически не растворяется в воде. Негорюч, при соприкосновении с огнём испаряется. Тяжёлые пары тетрахлорметана ограничивают доступ кислорода. На этом основано его использование в огнетушителях.

Б. Нитрование. Предельные углеводороды не взаимодействуют с кислотами при обычной температуре, даже с концентрированными. Однако при нагревании и небольшом повышении давления алканы вступают в реакцию замещения с разбавленной азотной кислотой – *реакцию нитрования*. В результате этой реакции происходит замещение атома водорода в молекуле алкана на нитрогруппу $-\text{NO}_2$:

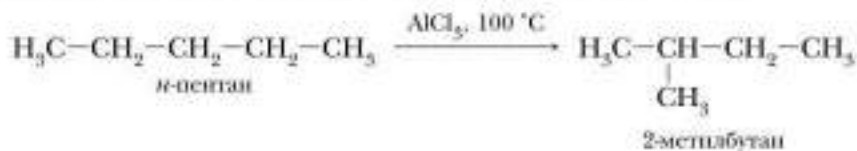


Впервые реакцию нитрования алканов провёл русский химик М.И. Коналов в 1888 г. Эта реакция носит его имя. Продукты реакции – нитроалканы – используются для получения взрывчатых веществ и ракетного топлива.

3. Реакция дегидрирования. В этой реакции от молекулы алкана отщепляется молекула водорода, поэтому она относится к *реакциям отщепления*. Дегидрирование протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pd) при повышенной температуре, при этом образуются этиленовые углеводороды.



4. Реакция изомеризации (перегруппировки). При нагревании алканов нормального строения в присутствии катализатора – хлорида алюминия AlCl_3 – происходит образование углеводородов разветвлённого строения. Такая реакция получила название *реакции изомеризации*.



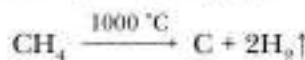
5. Реакция разложения:

а) при высокой температуре происходит разложение предельных углеводородов – *крекинг* (от англ. *cracking* – «расщепление»). Крупные молекулы алканов превращаются в вещества с более короткой цепью атомов углерода.

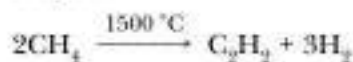
Если процесс проводится в присутствии катализатора, то крекинг называется каталитическим, без катализатора — *термическим*. Продуктом реакции является смесь предельных и непредельных углеводородов:



б) при нагревании алканов до 1000 °С происходит разложение на простые вещества углерод и водород — *пиролиз*:



в) при нагревании метана до 1500 °С происходит образование ацетилена и водорода:



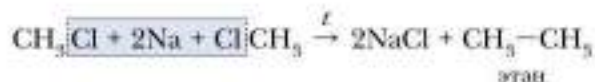
г) при взаимодействии метана с нагретым водяным паром в присутствии никелевого катализатора происходит конверсия метана, образуется смесь оксида углерода(II) и водорода, называемая синтез-газом. Его используют для получения синтетического бензина и кислородсодержащих органических соединений:



Применение. Алканы широко используются в двух направлениях: как топливо в промышленности, сельском хозяйстве, в быту и как сырьё в химической промышленности.

Задание. Используя предложенную схему (рис. 23), расскажите о применении метана, основанном на его свойствах. Там, где возможно, запишите уравнения химических реакций. Укажите условия, при которых осуществляются эти реакции.

Получение. Большой интерес вызывает лабораторный способ получения алканов — **реакция Вюрца**. Когда требуется увеличить в углеродной цепи число атомов углерода, используют эту реакцию. Под действием атомов металла из молекул галогеноалкана образуются два радикала, которые соединяются между собой и образуют новое вещество. Например, из двух молекул хлорметана получается этан — эту реакцию открыл французский учёный Ш.-А. Вюрц в 1855 г., и она носит его имя.



С промышленными способами получения алканов мы будем знакомиться позже.



Рис. 23. Применение метана

Основные понятия

Алканы • Реакция замещения (галогенирование, нитрование) • Индуктивный эффект • Реакция дегидрирования • Реакция изомеризации • Крекинг • Пиролиз • Реакция Вюрца

Вопросы и задания

1. Напишите уравнения химических реакций горения этана, пропана. Вычислите по уравнению каждой реакции объём образовавшегося оксида углерода(IV) (н. у.), если прореагировало по 5 л алканов.
2. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow C_3H_8 \rightarrow CO_2$$
3. Выведите молекулярную формулу вещества, содержащего 81,8 % углерода и 18,2 % водорода, если его относительная плотность по водороду равна 22.
4. Какие алканы экологически опасны и почему?
5. Составьте схему взаимодействия этана с хлором с указанием разрыва связи C—H.
6. Назовите наиболее опасные для всей планеты вещества-загрязнители, являющиеся производными метана и этана. Какое влияние они оказывают на окружающую среду? Найдите информацию, используя Интернет.

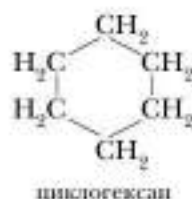
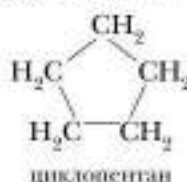
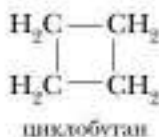
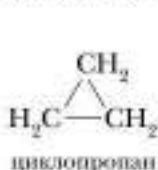
7. Коэффициент перед формулой восстановителя в уравнении реакции горения пентана равен:
 а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

§12

Циклоалканы

- ? Какие вещества относятся к углеводородам?
 Чем отличаются гомологи от изомеров?

К углеводородам часто относят ещё один класс органических соединений — **циклоалканы (циклопарафины)**. Они имеют замкнутое строение. Общая формула циклоалканов — C_nH_{2n} , где $n \geq 3$. По размеру цикла циклоалканы делят на углеводороды с малым (C_3 – C_4), средним (C_5 – C_7) и большим (C_8 и более) циклами. Их названия образуются добавлением приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана:



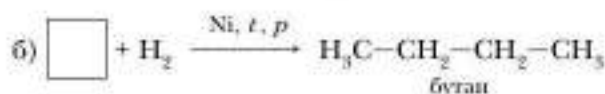
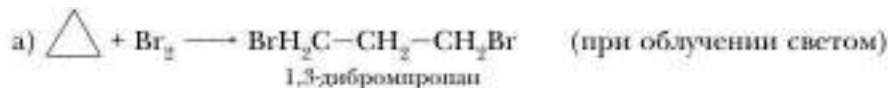
Часто пользуются упрощёнными **графическими формулами**:



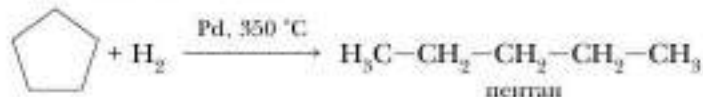
Физические свойства. В гомологическом ряду циклоалканов физические свойства изменяются в зависимости от числа атомов углерода. Циклопропан и циклобутан — *газы*. Циклопентан и циклогексан — *жидкости* (они входят в состав некоторых сортов нефти, отсюда ещё одно их название — **нафтены**); высшие циклоалканы — *твёрдые вещества*. В воде циклоалканы не растворяются. По физическим свойствам циклоалканы напоминают алканы, однако нафтены имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы.

Химические свойства. *Циклоалканы химически малоактивны*, и их свойства схожи с алканами, т. е. для них характерны реакции *замещения* и *горения*. Однако свойства циклопропана и циклобутана отличаются от свойств остальных циклоалканов. Нижние циклоалканы вступают в *реакцию присоединения*.

1. Реакция присоединения сопровождается разрывом цикла. По месту разрыва связи присоединяются галогены, водород:

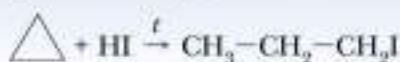




Реакция гидрирования циклопропана и циклобутана происходит при температуре 50–70 °С, циклопентан же гидрируется при 350 °С. Это доказывает устойчивость цикла:



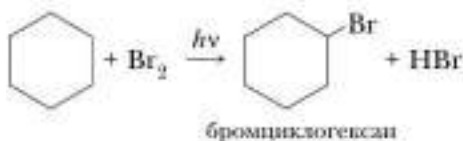
Проблема. Как с позиций электронного строения объяснить малую химическую активность циклоалканов? Ваши гипотезы и доказательства!

Циклопропан легко присоединяет иодид водорода с размыканием цепи и образованием иодистого алкила:

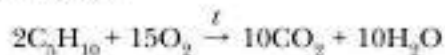


С циклобутаном  эта реакция не идёт. Циклопентан  и высшие циклы при нагревании не присоединяют галогеноводороды.

2. Реакция замещения характерна для циклоалканов с пятью и более углеродными атомами. Например, реакция бромирования гексана:



3. Реакция горения. Циклоалканы горят с образованием углекислого газа и воды:



Из циклоалканов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан. При ароматизации (см. § 39) они превращаются в бензол и толуол соответственно.

Выводы

1. Алканы – предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены одинарными σ -связями. Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} . Атом углерода у алканов находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

2. При нормальных условиях алканы C_1 – C_4 – газы, C_5 – C_{15} – жидкости, высшие алканы, начиная с C_{16} , – твёрдые воскоподобные вещества.

3. Алканы химически малоактивны. При нагревании или облучении они вступают в реакцию замещения. При обычных условиях на них не действуют окислители. Алканы горючи, поэтому их используют в качестве топлива.

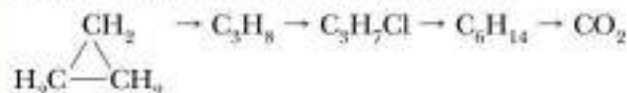
4. Циклоалканы – углеводороды с замкнутым строением, атомы углерода соединены одинарными σ -связями и, как и у алканов, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Циклоалканы химически малоактивны.

Основные понятия

Циклоалканы (циклопарафины, или нафтенy) • Графические формулы • Реакции циклоалканов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры циклоалканов и дайте их определение.
■ 2. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



- 3. Если подействовать на разные циклоалканы бромом на свету, то в одном случае идёт реакция присоединения, а в другом – замещения. Что это за циклоалканы? Запишите соответствующие уравнения химических реакций.
● 4. Относительная плотность углеводорода по водороду равна 42. При полном сжигании 0,7 г этого углеводорода получили 1,12 л углекислого газа (н. у.) и 0,9 г воды. Определите молекулярную формулу этого вещества.

§ 13

Гомологи и изомеры

- ? Какова классификация углеводородов? Чем отличаются гомологи от изомеров? Приведите примеры. Что такое гомологический ряд? Как образуются кратные связи? Приведите примеры углеводородов с кратными связями и составьте схемы их образования.

Непредельные углеводороды – это общее название нескольких видов ненасыщенных углеводородов. Эти углеводороды имеют кратные связи: двойные и тройные (табл. 5, см. также § 7).

Таблица 5. Гомологические ряды углеводородов

Непредельные углеводороды		
Алкены	Алкадиены	Алкины
C_2H_4 $H_2C=CH_2$ этен	C_3H_4 $H_2C=C=CH_2$ пропadiен	C_2H_2 $HC\equiv CH$ этин
C_3H_6 $H_2C=CH-CH_3$ пропиен	C_4H_6 $H_2C=CH-CH=CH_2$ бутadiен-1,3	C_3H_4 $HC\equiv C-CH_3$ пропиин
C_4H_8 $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ бутен-1 и т. д.	$H_2C=C=CH-CH_3$ бутadiен-1,2 и т. д.	C_4H_6 $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ бутин-1 и т. д.

Алкены – углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется *одна двойная связь*. Общая формула алкенов C_nH_{2n} , где $n \geq 2$.

Алкадиены – углеводороды, в молекулах которых имеются *две двойные связи*. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} , где $n \geq 3$.

Алкины – углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется *тройная связь*. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} , где $n \geq 2$ (об особенностях образования кратных связей см. § 5).

Номенклатура непредельных углеводородов, разработанная IUPAC, схожа с номенклатурой предельных углеводородов. Названия алкенов обра-

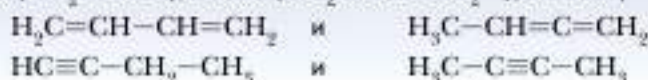
зуют путём изменения суффикса *-ан* соответствующего предельного углеводорода на *-ен*, названия алкадиенов – на *-диен*, названия алкинов – на *-ин*.

Задание. Вспомните правила составления названий органических соединений по номенклатуре IUPAC (см. § 2).

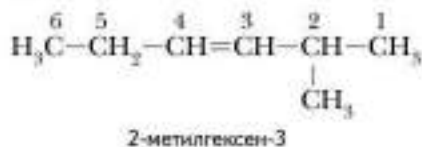
При составлении названий непредельных углеводородов выбирается самая длинная цепь атомов углерода, которая содержит двойную (или тройную) связь, и нумерация атомов углерода начинается с того конца, к которому эта связь ближе расположена. Например:



Непредельные углеводороды, как и предельные, образуют радикалы: винил ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), аллил ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), этинил ($-\text{C}\equiv\text{CH}$).



Если по расположению кратных связей нельзя определить начало нумерации атомов углерода в цепи, то нумерацию определяют по положению заместителя:



Для непредельных углеводородов, так же как и для предельных, характерна *структурная изомерия* (см. § 2).

I. Изомерия углеродного скелета.

Алкены	Алкадиены	Алкины
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ пентен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ пентадиен-1,4	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-1
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 2-метилбутен-1	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 3-метилбутин-1

2. Изомерия положения двойной или тройной связи.

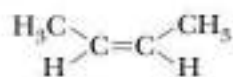
Алкены	Алкадиены	Алкины
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутен-1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутин-1
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ бутен-2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ бутадиен-1,2	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ бутин-2

3. Изомерия между классами соединений.

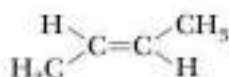
Алкены C_nH_{2n}	Циклоалканы C_nH_{2n}	Алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Алкадиены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропен	 циклопропан	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропин	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ пропадиен

У непредельных углеводородов возможен новый вид изомерии — **пространственная (геометрическая), или цис-транс-изомерия.**

Например, из-за наличия двойной связи в молекулах бутена-2 группа атомов $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ не может свободно вращаться вокруг плоскости двойной связи. Поэтому метильная группа $-\text{CH}_3$ располагается в двух разных положениях в пространстве, при этом возможно существование двух изомеров:

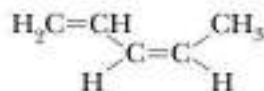


цис-бутен-2

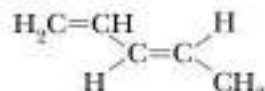


транс-бутен-2

Цис-транс-изомерия характерна и для алкадиенов.



цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

Проблема. Подумайте, будет ли характерна пространственная изомерия для алкинов. Ответ мотивируйте.



Основные понятия

Алкены • Алкадиены • Алкины • Структурная изомерия (положения двойной или тройной связи, между классами органических соединений) • Пространственная изомерия (цис-транс-изомерия)

Вопросы и задания

- ▲ 1. Укажите, какие вещества относятся к алкенам, а какие — к алкадиенам: C_3H_6 , C_3H_6 , C_5H_{10} , C_6H_{10} , C_5H_4 , C_5H_8 , C_8H_{10} , C_6H_{14} , C_7H_{16} .
- ▲ 2. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых:
- 4 атома углерода;
 - 6 атомов углерода;
 - 8 атомов водорода.
- 3. Приведены формулы некоторых веществ: C_2H_6 , C_3H_4 , C_5H_8 , C_5H_{10} , C_2H_2 , C_3H_6 . Какие из них являются формулами алкинов? Составьте их структурные формулы, дайте им названия.
- 4. Выберите правильный ответ.
Углеводороды бутин-2 и бутадиен-1,3 — это
- гомологи
 - структурные изомеры
 - геометрические изомеры
 - одно и то же вещество
- 5. Запишите структурные формулы следующих углеводородов:
- 2-метилбутен-1;
 - 3-метилбутин-1;
 - 2-метилбутадиен-1,3.
- 6. Определите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором равна 85,7 %, а водорода — 14,3 %. Относительная плотность вещества по водороду равна 28.
- 7. Для соединения $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ напишите формулы двух изомеров и двух гомологов. Дайте им названия.
- 8. Укажите, какие вещества, формулы которых приведены ниже, являются гомологами, а какие — изомерами.
- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1) $H_2C=CH-CH_3$ | 5) $H_2C=C=CH-CH_3$ |
| 2) $HC\equiv C-CH_3$ | 6) $HC\equiv CH$ |
| 3) $H_2C=C=CH_2$ | 7) $H_2C=C-CH_3$

CH_3 |
| 4) $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ | |
- 9. Выберите правильный ответ.
Углеводороды *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2 — это
- гомологи
 - структурные изомеры
 - геометрические изомеры
 - одно и то же вещество

- ? Какие углеводороды называются непредельными, или ненасыщенными? Объясните, почему они так называются. В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в молекуле этилена?

Алкены – углеводороды, в молекулах которых имеется *одна двойная связь*. Их общая формула C_nH_{2n} , где $n \geq 2$.

Опираясь на закономерную связь: строение → свойство → применение и получение, мы рассмотрим свойства алкенов на примере этилена – первого представителя гомологического ряда алкенов.

Физические свойства. Алкены по физическим свойствам близки к алканам. В их гомологических рядах наблюдаются те же закономерности в изменениях физических свойств. Первые три члена гомологического ряда алкенов – *газы*: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 . Углеводороды с числом атомов углерода от C_5 до C_{18} – *жидкости*, остальные – *твёрдые вещества*. Как и алканы, они практически нерастворимы в воде. Хорошо растворяются в органических растворителях, таких как бензин, бензол, хлороформ и др. Они легче воды, с увеличением относительной молекулярной массы увеличивается их температура кипения и плавления.

Химические свойства. Этиленовые углеводороды обладают большей химической активностью, чем предельные углеводороды.

Проблема. От чего зависит химическая активность алкенов? Какие реакции для них наиболее характерны?

Если мы рассмотрим пространственное строение алкенов, то увидим, что атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 -гибридизации и между ними образуется двойная связь, состоящая из π - и σ -связи (см. § 5). Пространственное расположение атомов в молекуле этилена показано с помощью моделей (рис. 24). Здесь π -связь менее прочная, чем σ -связь.

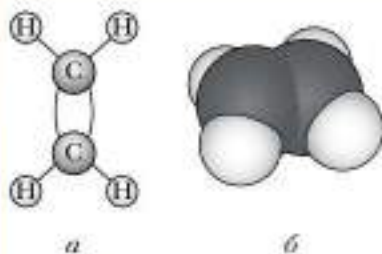


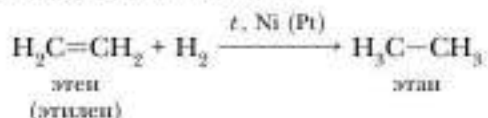
Рис. 24. Модели молекулы этилена: *а* – шаростержневая; *б* – масштабная

Для алкенов характерны *реакции присоединения*, при которых π -связь легко разрывается и к атомам углерода присоединяются другие атомы или группы атомов.

1. Реакции присоединения

А. Гидрирование

При присутствии катализатора (Ni, Pt) и при нагревании этиленовые углеводороды взаимодействуют с водородом с образованием предельных углеводородов (алканов):

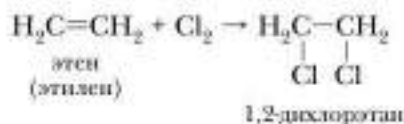


Задание. Опишите изменения, которые происходят в строении молекулы этилена при присоединении к ней молекулы водорода.

Атомы углерода из состояния sp^2 -гибридизации переходят в состояние sp^3 -гибридизации. При этом изменяется и пространственное строение молекулы. Из плоской молекулы этилена образуется объёмная молекула этана.

Б. Галогенирование

Алкены вступают в реакцию с галогенами, например с хлором:



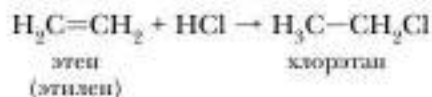
Дихлорэтан – бесцветная летучая жидкость со специфическим запахом, является хорошим растворителем. Токсические свойства дихлорэтана используются в сельском хозяйстве для борьбы с филлоксерой на виноградниках, а также для обеззараживания зернохранилищ.



В пробирку с бромной водой пропустим этилен. Что вы наблюдаете? Запишите уравнение проведённой химической реакции. Дайте название полученному веществу.

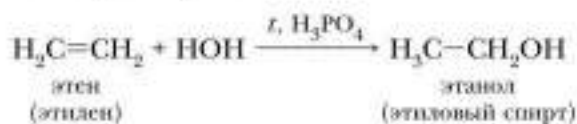
При пропускании этилена и его гомологов через бромную воду происходит разрыв π -связи, атомы брома присоединяются к атомам углерода, окраска раствора исчезает. **Реакция бромирования является качественной для алкенов и используется для их распознавания.**

В. Гидрогалогенирование



Хлорэтан – бесцветный газ (при комнатной температуре), при небольшом охлаждении (до 12 °С) превращается в жидкость, испаряясь, поглощает большое количество теплоты. Это свойство используется в медицине при мелких хирургических операциях, когда требуется местная анестезия.

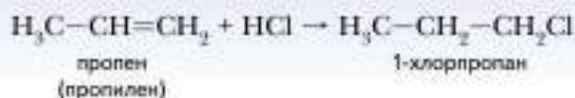
Г. Гидратация



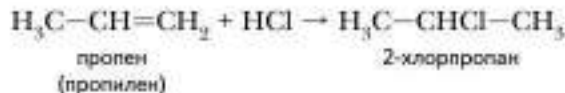
Эта реакция используется для получения этилового спирта в промышленности.

Проблема. Мы рассмотрели присоединение сложных веществ (HCl, H₂O) к симметричной молекуле этилена. А как пойдёт реакция присоединения хлороводорода (гидрогалогенирование) к гомологам этилена несимметричного строения, например к пропилену?

Запишем уравнение возможной реакции присоединения хлороводорода к пропилену:

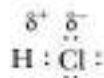


или

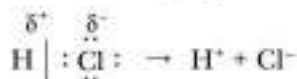


Чтобы понять, какой продукт образуется, рассмотрим механизм реакции присоединения.

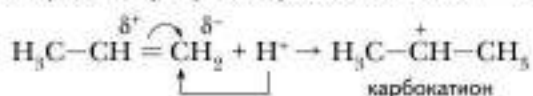
Хлороводород HCl — полярное соединение. Атом водорода имеет частичный положительный заряд, атом хлора — частичный отрицательный заряд:



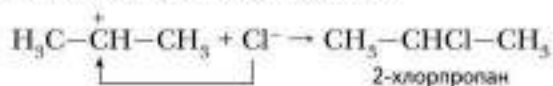
При сближении молекул хлороводорода и пропена происходит разрыв связи H—Cl и образуются ионы:



Положительно заряженный ион водорода (протон) атакует молекулу алкена, при этом π -связь поляризуется быстрее σ -связи и разрывается. Протон присоединяется к звену CH_2 , так как здесь скапливается больший отрицательный заряд и образуется органический ион — **карбокатион**:



Карбокатион часто называют σ -комплексом, поскольку при его образовании формируется новая σ -связь. Затем к карбокатиону присоединяется хлорид-ион и образуется 2-хлорпропан:



Таким образом, механизм реакции присоединения условно складывается из трёх стадий. Вначале разрывается связь $\text{H}-\text{Cl}$ с образованием неорганических ионов, затем образуется положительно заряженный органический ион — карбокатион $\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ и, наконец, нейтральный продукт реакции $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$. Аналогично происходит присоединение к алкенам молекул воды (гидратация).



Владимир Васильевич
Марковников
(1838–1904)

Русский химик В.В. Марковников — ученик А.М. Бутлерова — в 1870 г. сформулировал важное для органической химии правило. Оно применимо к алкенам в реакции присоединения.

Правило Марковникова установилось в науке лишь в 1924 г. благодаря опытам по растворению безводных галогеноводородов и алкенов в гексане. При этом образовались продукты, предсказанные В.В. Марковниковым.

Тогда же был проведён эксперимент — присоединение бромоводорода к пропилену.

Задание. Запишите уравнение химической реакции взаимодействия пропилена с бромоводородом. Назовите продукт.

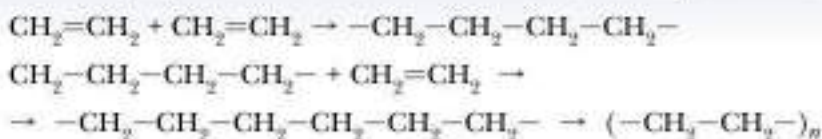
При присоединении галогеноводорода (и других веществ, содержащих водород) к молекуле этиленового углеводорода несимметричного строения водород присоединяется к атому углерода, несущему наибольшее число атомов водорода.

Д. Полимеризация

К реакциям присоединения также относится *реакция полимеризации*.

Проблема. Выскажите свои соображения по поводу того, могут ли молекулы этилена и его гомологи взаимодействовать друг с другом, и подтвердите их фактами.

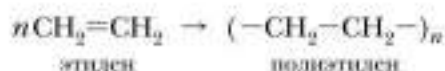
При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализатора молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться между собой в длинные цепи за счёт разрыва π -связей. Это схематично можно изобразить так:



Образуется высокомолекулярное вещество.

! Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы без выделения побочных продуктов называется *реакцией полимеризации*.

Сокращённое уравнение реакции полимеризации можно представить следующим образом:



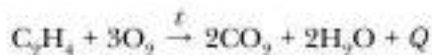
Аналогичный способ краткого написания формулы полимеров применяется и для других полимерных соединений.

Продукт реакции полимеризации этилена – *полиэтилен (полимер)*. Исходное вещество (этилен) – мономер, повторяющееся звено (в данном случае $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) – элементарное, или структурное, звено. Коэффициент n – количество молекул мономера, индекс n – степень полимеризации.

Многие полимеры – механически прочные материалы. Они широко используются в промышленности. Изделия из них газо- и влагонепроницаемы, не проводят электрический ток. При обычных условиях на них не действуют органические растворители, они устойчивы к действию концентрированных кислот и щелочей. Позже мы более подробно познакомимся со свойствами этих веществ и механизмом реакции полимеризации (см. с. 255).

2. Реакция окисления

А. Горение. Экзотермическая реакция, протекающая с выделением большого количества теплоты:



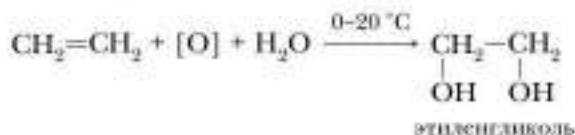
Массовая доля углерода в молекуле этилена больше, чем в молекуле этана, поэтому этилен горит светящимся пламенем. Смесь этиленовых углеводородов с воздухом взрывоопасна.

Б. Окисление перманганатом калия (реакция Вагнера). Эта реакция была открыта в 1888 г. русским химиком Е.Е. Вагнером и носит его имя. При *мягком окислении* (при комнатной температуре) этилена и его гомологов происходит разрыв π -связи. При этом наблюдается исчезновение малиновой окраски раствора перманганата калия KMnO_4 .

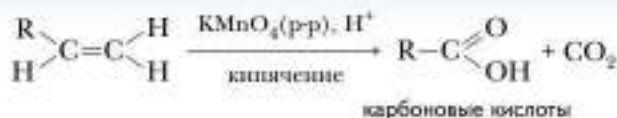


В демонстрационную пробирку с раствором перманганата калия пропустим этилен (см. рис. 25, с. 96). Что вы наблюдаете?

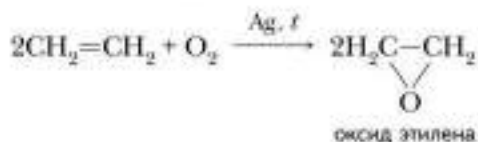
Эта реакция также является **качественной реакцией на алкены**. Приводим её схему (не для запоминания):



При **жёстком окислении** (нагревании с добавлением кислоты) алкенов происходит разрыв π - и σ -связей, образуются карбоновые кислоты и карбонильные соединения. Схема реакции:

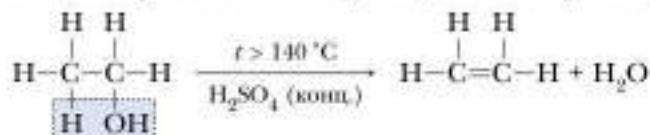


При **частичном окислении** (пропускании смеси этилена с воздухом над серебряным катализатором при нагревании до 350°C) образуется оксид этилена (этиленоксид):



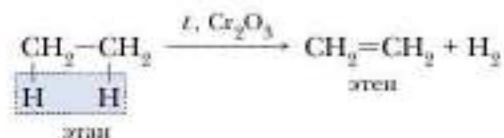
Оксид этилена используется для производства различных органических веществ (уксусного альдегида, лаков, пластмасс, волокон, синтетических каучуков и т. д.).

Получение. В лаборатории этилен получают при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой до температуры 140 °С. От молекулы спирта отщепляется молекула воды. Это реакция отщепления, которая называется *реакцией дегидратации*.

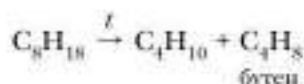
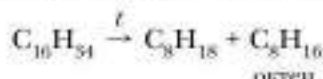


Промышленные способы получения алкенов – дегидрирование и крекинг.

1. Дегидрирование алканов (реакция отщепления). Это основной способ получения алкенов в промышленности. Процесс проводят при температуре до 450 °С и в присутствии катализатора – оксида хрома (III):



2. Крекинг алканов. При получении алкенов, как правило, используют термический крекинг (температура 400–700 °С) (см. § 11):



Основные понятия

Свойства алкенов • Реакции присоединения • Правило Марковникова • Полимеризация • Горение • Реакция Вагнера • Дегидрирование • Крекинг

Вопросы и задания

1. Почему алкены более реакционноспособны, чем алканы?
2. В двух колбах находятся газы: бутулен и циклобутан. Как распознать эти газы?

3. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществлять следующие превращения:
 $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$
4. Какие изменения происходят в строении молекулы этилена при присоединении к ней молекулы хлора?
5. Используя дополнительную литературу и Интернет, составьте схему применения этилена и дайте к ней пояснения.
6. В чём экологическая опасность некоторых алкенов? Почему и как полимеры загрязняют почву и водоёмы? Обсудите эти проблемы с товарищем.

Практическая работа 1

Получение этилена и изучение его свойств

Цель работы: научиться получать этилен в лаборатории и проводить качественные реакции на непредельные углеводороды этиленового ряда.

Повторите правила техники безопасности, обратите внимание на правила нагревания веществ и правила работы с концентрированными кислотами.

Ход работы

1. Соберите прибор для получения газов, как показано на рисунке 25. Проверьте его на герметичность.



Рис. 25. Получение этилена лабораторным способом

2. Поместите в пробирку-реактор кусочек (с горошину) пемзы или речного песка. От их присутствия смесь будет разогреваться равномерно и не произойдёт разбрызгивания жидкости. Затем попросите лаборанта или учителя налить в пробирку 1,5–2 см³ реакционной смеси (смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты).

3. Приготовьте две пробирки с 2–3 мл бромной воды в одной и слабым раствором перманганата калия в другой.

4. Осторожно нагревайте реакционную смесь. Через газоотводную трубку выделяется газ. Какими физическими свойствами он обладает?

5. Пропустите этилен по очереди в каждую пробирку. *Следите, чтобы нагревание смеси не прекращалось, иначе жидкость из пробирки с бромной водой попадёт обратно в пробирку-реактор.* Что наблюдаете? Какие изменения происходят с бромной водой и раствором перманганата калия?

6. Выньте газоотводную трубку из раствора и поверните её отверстием вверх. Подожгите выделяющийся этилен. Обратите внимание на цвет пламени.

7. Погасите спиртовку. Выделение этилена постепенно прекратится.

8. Оформите отчёт о проделанной работе по принятой форме. Не забывайте записывать уравнения проведённых химических реакций, условия их проведения, признаки реакций и выводы.

§ 15

Алкадиены. Строение, свойства, применение

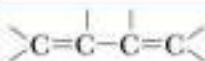
? Повторите механизм образования π -связи и её особенности на примере этилена. В чём отличие sp^2 -гибридизации от sp^3 -гибридизации?

Алкадиены, или диеновые углеводороды, имеют *две двойные связи*. Их общая формула C_nH_{2n-2} , где $n > 3$. Двойные связи в молекуле углеводорода могут располагаться различным образом:

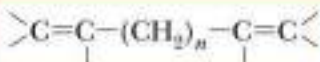
а) две двойные связи сосредоточены у одного атома углерода – *кумулярованные связи*:



б) две двойные связи разделены одной простой связью – *сопряжённые связи*:

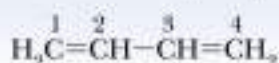


в) две двойные связи разделены двумя и более простыми связями – *изолированные связи*:



Наиболее важными соединениями являются алкадиены с сопряжёнными двойными связями.

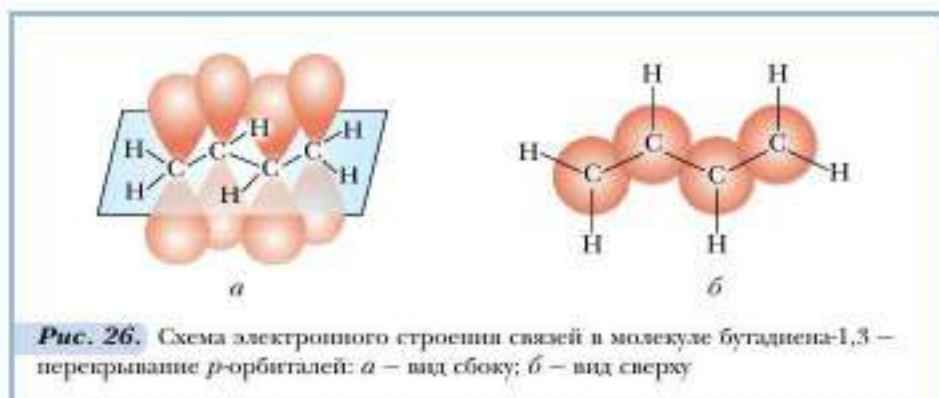
Рассмотрим электронное строение углеводородов с сопряжёнными двойными связями на примере молекулы бутадиена-1,3, или дивинила:



Каждый атом углерода в молекуле дивинила находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Это означает, что у всех атомов углерода имеется по одной негибридизированной $2p$ -орбитали (рис. 26, см. также рис. 11 на с. 44).

$2p$ -орбиталь атома C^1 перекрывается с $2p$ -орбиталью атома C^2 , а $2p$ -орбиталь атома C^3 перекрывается с $2p$ -орбиталью атома C^4 . Однако и $2p$ -орбитали атомов C^2 и C^3 также перекрываются между собой, правда, это перекрывание несколько меньше, чем перекрывание между атомами C^1 и C^2 и перекрывание между атомами C^3 и C^4 . В результате образуется **единое π -электронное облако**, распределённое по всей молекуле, создаётся система сопряжённых связей (рис. 27), которую можно представить в виде схемы.

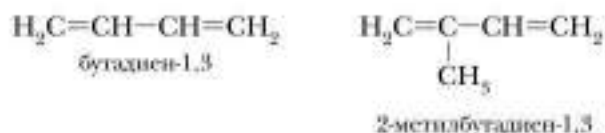
В сопряжённой системе π -электроны делокализованы по всем атомам в молекуле (не имеют определённого места), т. е. происходит **выравнивание**



длин связей: двойная связь (0,134 нм) несколько длиннее, чем в этилене, а одинарная (0,147 нм) короче, чем в алканах. Система становится более устойчивой. Это состояние получило название **эффекта сопряжения**, или **π - π -сопряжения**.

Сопряжение – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибризованных p -орбиталей.

Наибольшее значение из различных представителей диеновых углеводородов имеют бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен), т. е. алкадиены с сопряжёнными двойными связями:



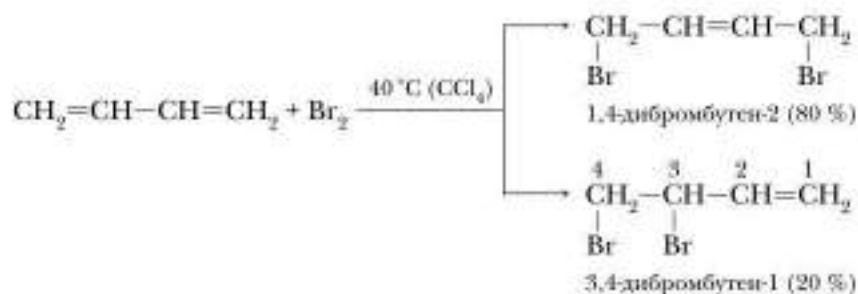
Физические свойства. Бутадиен-1,3 при обычных условиях – газ, легко сжигается при температуре -5°C . 2-Метилбутадиен-1,3 – легкокипящая летучая жидкость, температура кипения $+34,1^\circ\text{C}$.

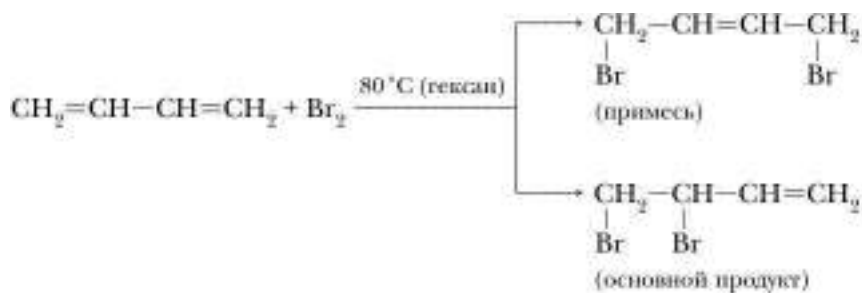
Задание. Учитывая, что алкадиены имеют две двойные связи, предположите, какие реакции будут для них характерны.

Химические свойства. Сопряжённые алкадиены, как типичные представители непредельных углеводородов, вступают в **реакции присоединения**.

А. Галогенирование

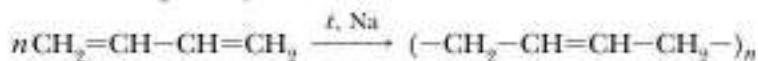
Присоединение диенами галогенов протекает с образованием смеси продуктов присоединения в 1,2- и 1,4-положениях. Соотношение продуктов зависит от конкретных условий, например температуры реакции и природы растворителя:





Задание. Запишите уравнение реакции взаимодействия бутадиена-1,3 с избытком водорода.

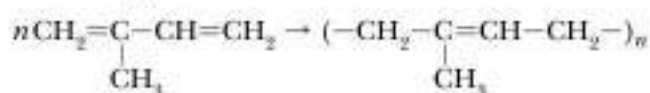
Б. Полимеризация



Полимеризация диеновых углеводородов происходит в присутствии инициатора — металлического натрия. Это свойство алкадиенов имеет огромное практическое значение, так как оно лежит в основе **производства синтетического каучука**. Каучук применяется для изготовления автомобильных, аэропланых, велосипедных камер и покрышек, резиновой обуви, многочисленных медицинских изделий, для изоляции электрических проводов и др. Для получения каучуков, обладающих высокими техническими характеристиками, в качестве катализаторов в настоящее время используют металлоорганические соединения (алюминий- или литийорганические).

Натуральный (природный) каучук. Натуральный каучук (природный полимер) получают из млечного сока каучуконосных растений, преимущественно из гевеи бразильской. Бразилия — родина натурального каучука. Каучук — твёрдое вещество, обладающее важными свойствами: водо- и газонепроницаемостью; имеет большую относительную молекулярную массу 150 000–500 000. Макромолекулы природного каучука, имеющие линейную структуру, свёрнуты в клубок. При воздействии силы каучук может растягиваться, а после снятия нагрузки он сжимается, принимая прежнюю форму. Это ценное свойство каучука называется **эластичностью**. Природный каучук благодаря эластичности очень устойчив к износу. Однако при повышенной температуре каучук становится мягким и липким, теряет эластичность, размягчается, в своё прежнее состояние не возвращается. При дальнейшем нагревании он плавится. На холоде каучук становится твёрдым и хрупким. Исследования показали, что при нагревании натурального каучука основным продуктом разложения является *изопрен* (2-метилбутадиен-1,3) — диеновый углеводород состава C_5H_8 . Следовательно, натуральный каучук является при-

родным полимером, макромолекулы которого состоят из звеньев $(-C_5H_8-)$. Запишем схему реакции полимеризации изопрена при образовании натурального каучука:



Наличие двойной связи говорит о том, что натуральный каучук является непредельным углеводородным полимером.



Заранее растворите каучук в органическом растворителе (ацетоне). Разлейте полученный раствор в две пробирки. В одну пробирку добавьте бромную воду, в другую – раствор перманганата калия. Что вы наблюдаете?

При изучении свойств каучука выяснилось, что при нагревании с серой он становится более прочным. Атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука и как бы «сшивают» их по месту двойных связей в крупные сетчатые трёхмерные структуры. Получается **резина** (рис. 28). Этот процесс получил название **вулканизации**. В результате вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую эластичную резину, которая сохраняет свойства эластичности при значительных колебаниях температуры. Резина более устойчива к действию кислорода воздуха, чем каучук.

Для вулканизации каучука берётся немного серы – 2–3 % от общей массы. Если добавить к каучуку более 30 % серы, то она присоединится по линии разрыва почти всех π -связей и образуется жёсткий материал – **эбонит**.

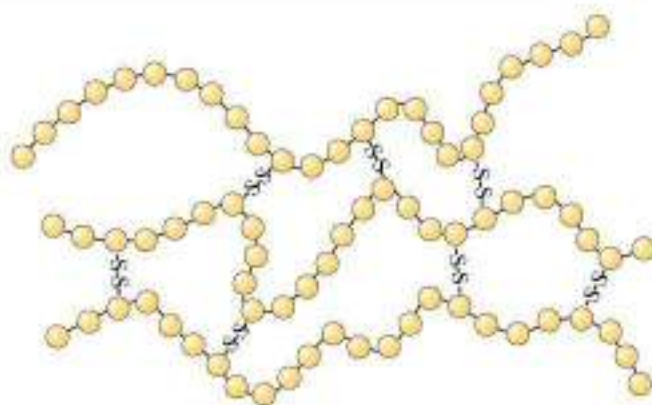


Рис. 28. Структура вулканизированного каучука

Основные понятия

Алкадиены • Сопряжение • Особенности реакций присоединения диеновых углеводородов (галогенирование, полимеризация) • Натуральный (природный) каучук • Эластичность • Вулканизация • Резина

Вопросы и задания

1. Приведите примеры структурных формул алкадиенов.
2. Выберите правильный ответ.
Углеводород $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH=CH—CH}_3$ относят к гомологическому ряду, общая формула которого
а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ в) C_nH_{2n}
б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ г) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
3. Приведите структурные формулы двух гомологов и двух изомеров пентадиена-1,2, дайте им названия.
4. Что такое вулканизация? Зачем её проводят?
5. Составьте схему полимеризации хлоропрена
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

и выделите структурное звено в полимере.
6. Выберите правильный ответ.
Тип гибридизации атомов углерода под номерами 1, 2, 3, 4 в молекуле бутадиена-1,3 $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$ соответствует
а) $sp^2-sp-sp^2-sp^5$ в) $sp^2-sp^2-sp^2-sp^2$
б) $sp^2-sp-sp-sp^2$ г) $sp^2-sp^2-sp-sp^2$
7. Определите молекулярную формулу углеводорода, если массовая доля углерода в нём равна 82,8 %, а плотность этого вещества составляет 2,59 г/л.

§16

Алкины. Свойства, применение и получение

- ? В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в молекуле ацетилена?
Чем отличаются по строению алкины от алкенов и алканов?

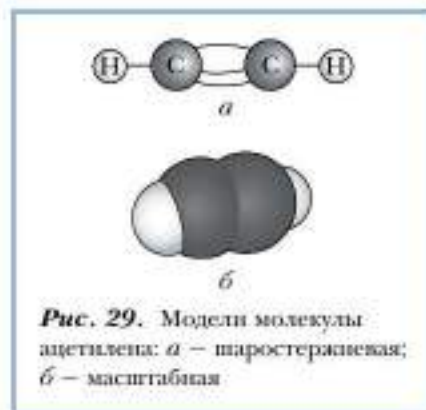
Алкины имеют такую же общую формулу, что и алкадиены, — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, где $n \geq 2$. В их молекулах имеет место *тройная связь*, а в названиях используется суффикс *-ин*.

Задание. Составьте гомологический ряд алкинов. Укажите закономерности в этом ряду.

Физические свойства. Закономерности изменения физических свойств алкинов такие же, как и у алканов и алкенов. Углеводороды от C_2H_2 до C_4H_6 представляют собой при обычных условиях *газы*, начиная с C_5 по C_{10} — *жидкости*, с C_{11} — *твёрдые вещества*.

В воде алкины не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства. Алкины в ещё большей степени, чем алкены, являются ненасыщенными углеводородами. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (с.м. рис. 8, с. 41). Тройная связь в алкинах состоит из одной σ -связи и двух π -связей. Пространственное расположение атомов в молекуле ацетилена можно показать с помощью моделей (рис. 29).



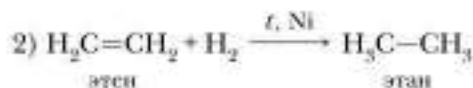
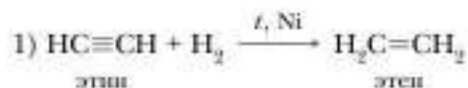
Проблема. Как влияет наличие тройной связи на химические свойства алкинов? В какие реакции вступают алкины? Укажите типы реакций.

1. Реакции присоединения

Алкины легко вступают в такие реакции. Это объясняется тем, что природа и энергия трёх связей у алкинов неодинакова: две — π -связи и одна — σ -связь. Процесс присоединения идёт в две стадии, вначале разрывается одна π -связь, затем другая.

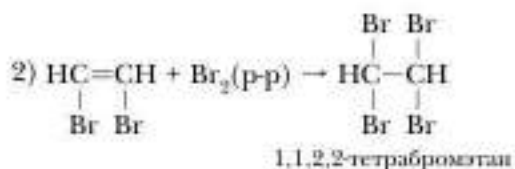
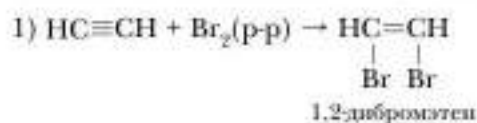
А. Гидрирование

Эту реакцию можно рассматривать как реакцию восстановления, которая идёт в присутствии катализатора (никеля, платины или палладия). В избытке водорода происходит полное насыщение алкинов, образуются алканы:



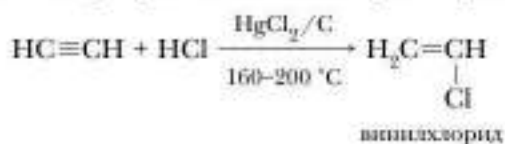
Б. Галогенирование

Алкины, как и алкены, обесцвечивают бромную воду. Эта реакция является качественной на алкины. Она также идёт в две стадии:



В. Гидрогалогенирование

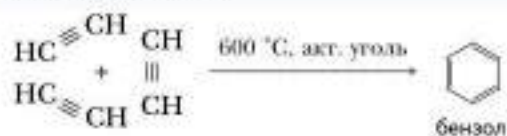
При гидрогалогенировании ацетилена получается винилхлорид, из которого производят поливинилхлорид (ПВХ) – высокомолекулярное вещество. В сочетании с тонкой нейлоновой тканью оно служит хорошим покрытием для взлётно-посадочных вертолётных площадок. Из поливинилхлорида изготавливают вентиляционные трубопроводы на подводных лодках, изоляцию для электропроводки и некоторые строительные материалы.



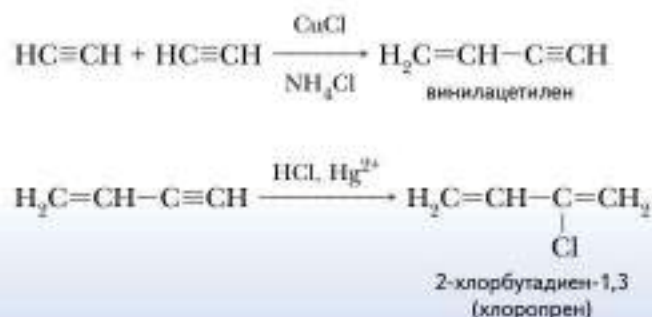
К другим алкинам присоединение галогеноводорода идёт по правилу Марковникова (см. § 14).

Полимеризация алкинов в зависимости от условий протекает по-разному:

а) **три молекулы** ацетилена при нагревании тримеризуются в циклическую молекулу ароматического углеводорода бензола. Эта реакция называется реакцией **тримеризации**:



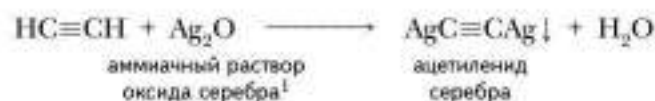
б) возможна полимеризация **двух молекул** ацетилена. Эта реакция называется реакцией **димеризации**. При пропускании ацетилена через раствор CuCl и NH_4Cl в соляной кислоте при 80°C образуется винилацетилен, который легко присоединяет хлороводород, превращаясь в хлоропрен. Эти реакции имеют большое промышленное значение, так как позволяют получить хлоропрен, бутадиен и другие вещества, которые используются затем в реакции полимеризации:



2. Реакции замещения

В отличие от алкенов алкины вступают в реакции замещения, проявляя слабые кислотные свойства. Атомы водорода, стоящие у атомов углерода, связанных тройной связью, способны замещаться на металл.

У гомологов ацетилена, которые имеют у атомов углерода, связанных тройной связью, один атом водорода, замещается на металл только этот последний атом. Гомологи, не имеющие атомов водорода у атомов углерода, связанных тройной связью, не способны давать металлические производные. Так, при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра выделяется **ацетиленид серебра** в виде осадка серого цвета:



В сухом виде ацетилениды тяжёлых металлов взрывоопасны.

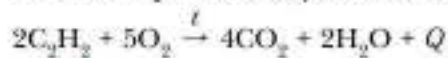
Проблема. Почему алкины проявляют кислотные свойства?

¹ Аммиачный раствор оксида серебра (*реактив Толленса*) на самом деле представляет собой щелочной раствор комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Алкины с концевой тройной связью проявляют при взаимодействии со щелочами слабые кислотные свойства и способны отщеплять протон под действием сильных оснований. Этим они отличаются от алканов, алкенов и алкинов с тройной связью в середине углеродной цепи.

3. Горение

Алкины горят на воздухе сильно коптящим пламенем:



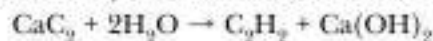
Задание. Дайте объяснение этому явлению. Определите массовую долю углерода в молекуле ацетилена.

При горении ацетилена в кислороде достигается очень высокая температура (3150 °С), поэтому ацетилен используется для резки и сварки металлов, на что расходуется до 30 % всего производящегося газа. Хранят ацетилен растворённым в ацетоне и транспортируют в баллонах, заполненных пористым наполнителем. Сжиженный ацетилен представляет собой большую опасность, так как может разлагаться со взрывом.

Проблема. Как предотвратить взрыв ацетилена при его хранении и использовании?

Получение ацетилена. Рассмотрим известные способы получения ацетилена – карбидный способ и пиролиз метана.

1. Карбидный способ. В лаборатории и в промышленности ацетилен можно получать взаимодействием карбида кальция с водой:



До 60-х гг. XX в. в промышленности в нашей стране получали ацетилен в основном из карбида кальция:

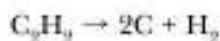


Главными недостатками карбидного способа получения ацетилена являются большая затрата электроэнергии на стадии производства карбида кальция, многостадийность процесса и высокая стоимость производства.

2. Пиролиз метана. Начиная с 1970-х гг. более 50 % ацетилена производится методом пиролиза из углеводородного сырья:



Равновесие химической реакции заметно смещается уже при температуре 1000–1300 °С и выше. При 1500 °С метан практически полностью превращается в ацетилен. Однако при этой температуре ацетилен начинает разлагаться на сажу и водород:



Таким образом, образование ацетилена происходит в промежуточной стадии разложения метана. Чтобы осуществить выход ацетилена, необходимо предотвратить его распад. Для этого целесообразно уменьшить время пребывания углеводорода в зоне реакции, снижая давление и применяя «закалку» продуктов реакции путём быстрого охлаждения их до температуры, при которой не происходит реакция разложения.

Выводы

1. К непредельным углеводородам относятся алкены, алкадиены, алкины.

2. **Алкены** – непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь. Атомы углерода, соединённые двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Общая формула алкенов C_nH_{2n} . В названии используется суффикс *-ен*. Для алкенов характерны: изомерия углеродной цепи, изомерия положения двойной связи, пространственная (геометрическая) изомерия и изомерия между классами.

Алкены обладают большой химической активностью. За счёт наличия π -связи алкены вступают в реакции присоединения и полимеризации.

3. **Алкадиены** – непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи. Атомы углерода, связанные двойными связями, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В названии используется суффикс *-диен*.

Характерна изомерия углеродной цепи, положения двойной связи, пространственная (геометрическая) и изомерия между классами.

Характерные реакции – присоединения и полимеризации. При полимеризации диеновых углеводородов образуются каучуки, при вулканизации каучука – резина.

4. **Алкины** – непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь (одна σ -связь и две π -связи). Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии sp -гибридизации. Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В названии используется суффикс *-ин*.

Характерна изомерия углеродной цепи, положения тройной связи и изомерия между классами.

Алкены вступают в реакции присоединения и замещения.

5. Для непредельных углеводов качественной реакцией является обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды.

Основные понятия

Алкены • Реакции присоединения и замещения • Горение алкинов • Ацетилены • Получение ацетилена

Вопросы и задания

1. С помощью раствора перманганата калия или бромной воды можно распознать
а) метан и этан в) пропин и пропан
б) этин и этен г) бутадиен-1,3 и бутин
2. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме, и укажите условия их осуществления:
 $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$
3. Чем отличаются по химическим свойствам алкины от алканов и алкенов? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
4. Вычислите объём тетрахлорметана, образующегося при взаимодействии 8 л ацетилена и 14 л хлора. (Объёмы газов измерены при нормальных условиях.)

Применение углеводородов

(Дополнительный материал к § 11, 14, 15)

Углеводороды имеют огромное практическое значение. Важнейшие их свойства и применение вы уже изучили. Тем, кто интересуется химией, полезно более подробно познакомиться с некоторыми свойствами алканов, алкенов, алкинов и их применением.

Горючее — это в основном алканы. Благодаря тому что алканы горят с выделением большого количества теплоты, их используют в качестве топлива.

Смесь жидких и твёрдых алканов с числом атомов углерода в молекуле до 25 называется **вазелином**. Он применяется в качестве основы для приготовления мазей. Смесь твёрдых алканов называется **парафином**. Из него из-

готовливают свечи, водоотталкивающие покрытия; используется также в медицине (парафинотерапия).

Метан входит в состав воздуха. Он занимает незначительную долю и играет второстепенную роль, однако вместе с углекислым газом метан оказывает большое влияние на изменение климата, создавая парниковый эффект. Анализ воздуха, заключённого в глыбах льда Арктики и Гренландии, показал, что концентрация атмосферного метана растёт со скоростью 1 % в год — в два раза быстрее, чем увеличивается концентрация углекислого газа.

Алканы обладают некоторым наркотическим действием. Углеводороды $C_3 - C_8$ оказывают умеренно раздражающее действие на дыхательные пути. Высшие гомологи метана более опасны при воздействии на кожные покровы, а не при вдыхании их паров. При хроническом отравлении алканами у человека появляются быстрая утомляемость, бессонница, неврозы и другие серьёзные нарушения.

Ткани организмов животных способны вовлекать в обмен вещества алканы от C_6 и выше. Эти алканы подвергаются окислению в печени до соответствующих органических кислот и в этом виде транспортируются по органам и тканям. Алканы с разветвлённым строением практически в организме не задерживаются.

Алкены мало распространены в природе. В чистом виде этилен обладает одним важным свойством — ускоряет созревание овощей и фруктов. Это даёт возможность отправлять в северные районы незрелые овощи и фрукты, которые на месте в хранилищах доводят до зрелого состояния путём их обработки этиленом. Алкены опасны для окружающей среды. В атмосфере они взаимодействуют с кислородом, оксидами азота и серы, являясь причиной смога в промышленных зонах и больших городах. Алкены обладают наркотическим действием, вызывают судороги, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, нарушают кровообращение, являются причиной неврозов, головных болей, сонливости.

Все **алкины** имеют наркотические свойства. Сила их возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Химически чистый ацетилен в смеси с этиленом (нарцилен) используется в качестве наркоза при хирургических операциях.

Алкадиены также обладают сильным наркотическим действием. Они увеличивают вероятность появления злокачественных опухолей.

Задание

- Используя Интернет и дополнительную литературу, подготовьте электронную презентацию на тему «Применение непредельных углеводородов в жизни человека».

§17

Бензол

? Какие соединения называются циклическими? Приведите примеры. Что вы знаете о бензоле?

Название «ароматические соединения» возникло давно, на ранних этапах развития органической химии. К ним относили соединения, получающиеся из природных смол, эфирных масел, бальзамов, обладающих приятным запахом. Впоследствии оказалось, что существует ещё много веществ, которые по строению и химическим свойствам схожи с ароматическими соединениями, но не имеют приятного запаха. Однако исторически сложившееся название так и осталось.

Большинство ароматических углеводородов опасны для жизни человека, они токсичны, и работа с ними требует строгого соблюдения мер безопасности. Так, *бензол является ядовитым веществом*, действует на почки, при длительном контакте изменяет формулу крови, может нарушать структуру хромосом.

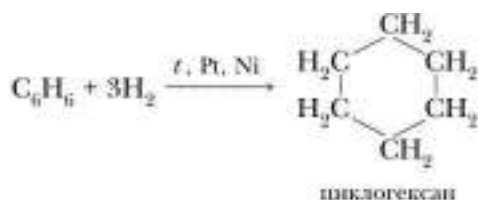
Бензол – типичный и простейший представитель ароматических углеводородов.

Строение бензола. Молекулярная формула бензола C_6H_6 . Очевидно, что это ненасыщенный углеводород – не хватает восьми атомов водорода до полного насыщения – C_6H_{14} . Для ненасыщенных углеводородов характерно обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды. Проверим это на опыте с бензолом.

В двух пробирках находится бензол. В одну пробирку прильём бромную воду, в другую – раствор перманганата калия. Наблюдая за тем, что происходит в пробирках, мы заметим, что бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

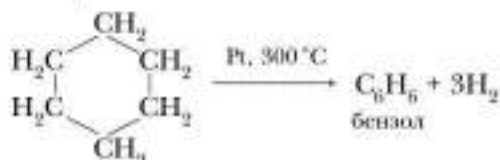
Проблема. Почему бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор $KMnO_4$? Какие можно сделать предположения о строении молекулы бензола?

Опыт позволяет предположить, что бензол не образует прямую или разветвлённую углеродную цепь, в которой находятся двойные или тройные химические связи. Это же самое доказывает и реакция *гидрирования* бензола. Экспериментально также установлено, что молекула бензола (1 моль) присоединяет только три молекулы водорода (3 моль), в результате чего получается циклическое соединение – *циклогексан*:

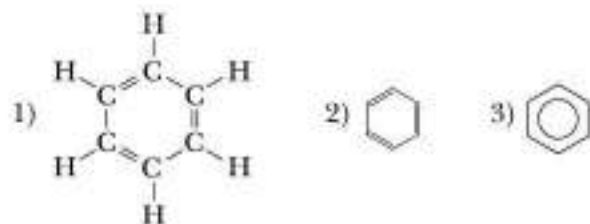


Из этого следует, что бензол – углеводород циклического строения.

Русским учёным Н.Д. Зелинским была проведена обратная реакция – каталитическое *дегидрирование* циклогексана. В результате этой реакции был получен бензол:



Немецкий химик Ф.А. Кекуле в 1865 г. высказал предположение о циклическом строении бензола с чередованием простых (одинарных) и двойных (кратных) связей и предложил выразить это структурной формулой следующим образом (1, 2):



Фридрих Август
Кекуле
(1829–1896)

В современной химии наряду с традиционными формулами Кекуле часто пользуются структурной формулой бензола, в которой акцент сделан на **бензольном кольце** (3).

Более точное представление о том, как в молекуле бензола размещены химические связи, можно получить, основываясь на современных представлениях об электронном строении молекулы бензола и данных рентгеноструктурного анализа.

Достаточно предположить, что все атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует три σ -связи: с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода. Эти связи лежат в одной плоскости, и углы между ними равны 120° (рис. 30).

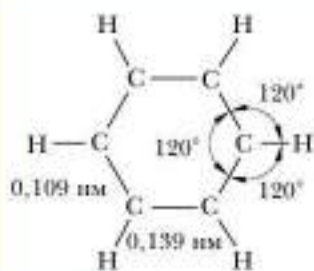


Рис. 30. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

Таким образом, шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник. Кроме того, каждый атом углерода имеет одну негибридную $2p$ -орбиталь, на которой находится один электрон.

Негибридная p -электронная орбиталь каждого атома углерода перекрывается с рядом находящимися негибридными p -электронными облаками слева и справа, образуется **единое π -электронное облако**, состоящее из шести электронов. Электронная плотность в нём распределена равномерно (рис. 31). Все связи между атомами углерода одинаковые. Перекрытие происходит над и под плоскостью σ -связей.

С подобным явлением вы уже знакомы при изучении диеновых углеводородов, содержащих сопряжённые двойные связи (см. § 15).

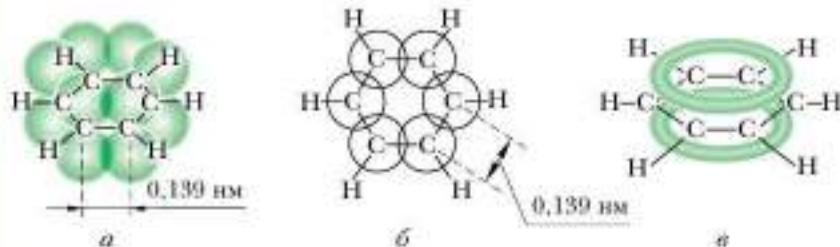


Рис. 31. Схема образования единого π -электронного облака в молекуле бензола: *a, б* – перекрывание p -орбиталей в двух проекциях; *в* – распределение электронной плотности π -облака над и под плоскостью σ -связей

Исследования показали, что в бензоле нет простых и двойных связей, под влиянием π -электронного облака ядра атомов углерода сближаются, и расстояние между центрами соседних атомов углерода сокращается и становится одинаковым – 0,139 нм. Вспомним, что длина одинарной связи C–C равна 0,154 нм, а двойной связи C=C – 0,134 нм.

В настоящее время используют следующую структурную формулу молекулы бензола:



Электронное строение бензола объясняет загадки молекул бензола:

- благодаря сопряжению электронная плотность в бензольном кольце выравнивается, расстояния между атомами углерода одинаковые;
- благодаря сопряжению молекула бензола становится более устойчивой, связь между атомами углерода в бензольном кольце значительно прочнее;
- бензол стоек к действию окислителей, *реакции присоединения* затруднены.

Плоскость, в которой расположены атомы углерода, называется бензольным ядром, или бензольным кольцом.

Бензольное ядро – это прочная система. Сопряжённые связи в бензольном ядре часто образуют *ароматическую систему*. Делокализованная π -связь (см. рис. 31, б, в) – главный признак принадлежности веществ к группе ароматических соединений.

По международной номенклатуре ароматические углеводороды называются *аренами*.

! *Ароматические углеводороды, или арены, – это органические соединения, в молекулах которых имеется одно или несколько бензольных колец.*

Общая формула углеводородов ряда бензола, имеющих одно бензольное кольцо, C_nH_{2n-6} .

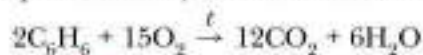
Известны также небензольные ароматические соединения, например *гетероциклические*.

Физические свойства. Бензол – это легкокипящая (температура кипения $80,1\text{ }^\circ\text{C}$) бесцветная жидкость, не растворяется в воде. Имеет специфический запах. При охлаждении легко застывает и превращается в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Химические свойства

1. Реакция горения

Бензол горит коптящим пламенем. Как все углеводороды, он сгорает с образованием углекислого газа и воды:



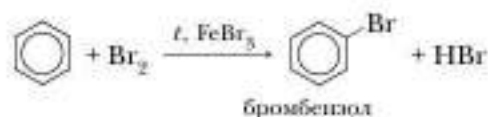
Задание. Вычислите массовую долю (%) углерода в бензоле.

2. Реакции замещения

Наличие π -электронного облака в бензольном кольце, а также его пространственная доступность создают предпосылки для протекания реакций замещения. Важнейшими из таких реакций являются галогенирование и нитрование.

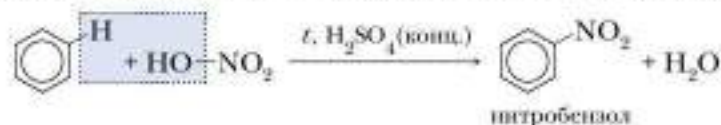
А. Галогенирование

Бензол при обычных условиях не обесцвечивает бромную воду, но при нагревании в присутствии катализатора вступает в реакцию, при этом образуется тяжёлая жидкость бромбензол C_6H_5Br :



Б. Нитрование

При действии на бензол нитрующей смеси (концентрированные серная и азотная кислоты) и при нагревании происходит реакция замещения, нитрогруппа азотной кислоты $-\text{NO}_2$ замещает атом водорода в молекуле бензола:



При этом образуется желтоватая тяжёлая жидкость, нерастворимая в воде, с запахом горького миндаля – *нитробензол* $C_6H_5NO_2$, которая используется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

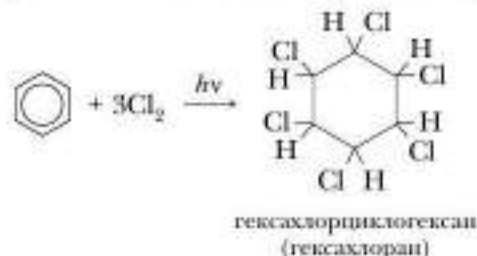
3. Реакции присоединения

Проблема. Бензол с большим трудом вступает в реакции присоединения. Почему это происходит?

Реакции присоединения аренов связаны с разрушением устойчивой системы бензольного кольца. Они энергетически невыгодны и протекают только при нагревании или при облучении.

А. Галогенирование

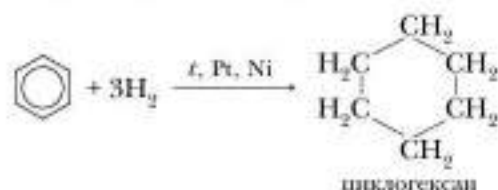
Реакция присоединения хлора к бензолу идёт при УФ-облучении и температуре кипения бензола. При этом образуется *гексахлорциклогексан*:



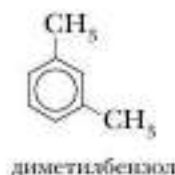
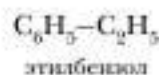
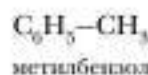
Гексахлорциклогексан – ядохимикат, который до недавнего времени использовался для защиты растений от насекомых, но он опасен для здоровья человека, а потому заменён на более безопасные и легко разлагаемые пестициды.

Б. Гидрирование

Эта реакция идёт в присутствии катализаторов (Pt, Ni) и при нагревании:



Гомологи бензола. Бензол, как и метан, является родоначальником гомологического ряда аренов. Гомологи бензола – это его производные, у которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Приведём несколько формул этой группы гомологов:

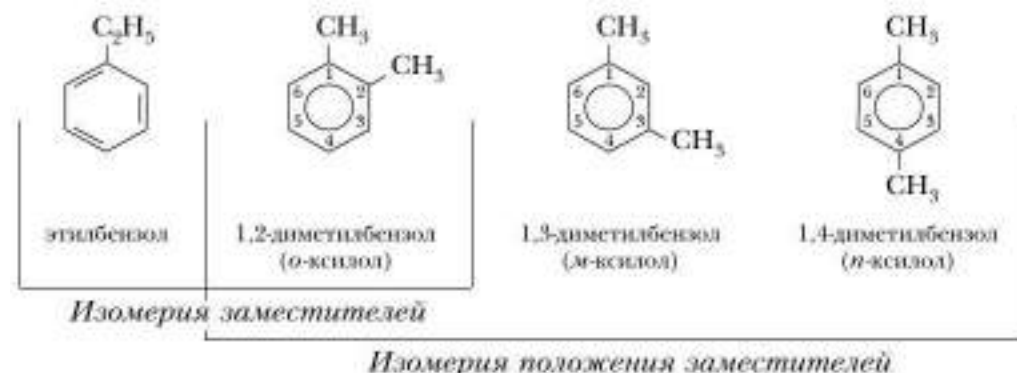


Радикал бензола C_6H_5- называется **фенилом**.

Задание. Выведите общую формулу углеводородов ряда бензола.

Первые члены гомологического ряда бензола являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом. Они легче воды и в воде не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

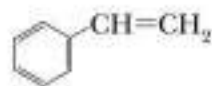
Для аренов, стоящих в гомологическом ряду после метилбензола, характерна изомерия: изомерия заместителей и изомерия положения заместителей.



Чтобы назвать изомеры по положению заместителей, надо пронумеровать атомы углерода. Часто положение двух заместителей обозначают не

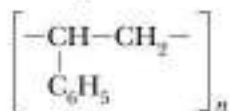
цифрами, а буквами. *Орто* (*o*-) означает «рядом»; *мета* (*m*-) – «через»; *пара* (*p*-) – «напротив». Тогда 1,2-диметилбензол называют *o*-диметилбензолом или *o*-ксилолом; 1,3-диметилбензол – *m*-диметилбензолом или *m*-ксилолом; 1,4-диметилбензол – *p*-диметилбензолом или *p*-ксилолом.

Замещение атомов водорода в молекуле бензола возможно как на предельные, так и на непредельные радикалы, например на винил $\text{CH}_2=\text{CH}-$:

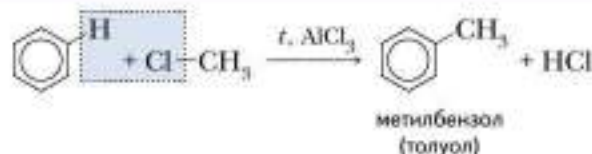


винилбензол
(стирол)

Стирол – бесцветная жидкость с приятным запахом. Легко полимеризуется с образованием полистирола:



Получение гомологов бензола. В 1877 г., работая совместно в Парижском университете, американский учёный Д. Крафтс и французский химик Ш. Фридель провели реакцию алкилирования бензола и получили **метилбензол (толуол)**:



Эта реакция была названа в честь первооткрывателей **реакцией Фриделя – Крафтса**.

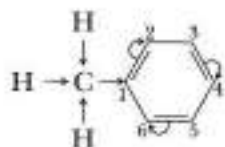
Толуол применяется для получения взрывчатых веществ и бензойной кислоты.

Особенности химических свойств гомологов бензола

Проблема. Опытным путём установлено, что гомологи бензола легче вступают в реакцию замещения, чем бензол. Почему?

Очевидно, объяснение нужно искать **во взаимном влиянии атомов в молекулах** гомологов бензола. Рассмотрим это положение на примере *толуола*.

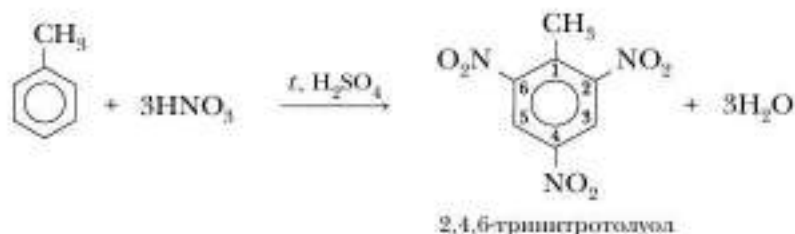
Метильная группа в молекуле толуола является донором электронов, смещает электронную плотность от себя в сторону бензольного ядра:



В результате этого смещения нарушается равномерное распределение электронной плотности по всему бензольному ядру, увеличивается электронная плотность в положениях 2, 4, 6.

Таким образом, большая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2, 4, 6 объясняется влиянием радикала метила.

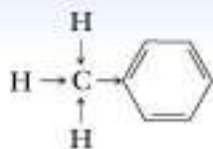
Толуол легче, чем бензол, вступает в реакцию нитрования.



Тринитротолуол (тротил, или тол) — мощное взрывчатое вещество.

На основании теории химического строения мы говорим, что *влияние атомов в молекулах взаимно*.

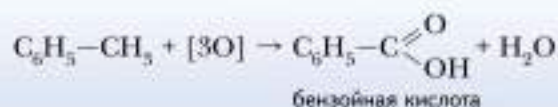
Проверим это положение. Толуол можно рассматривать как производное не только бензола, но и метана, в молекуле которого атом водорода замещён на радикал фенил C_6H_5- :



Радикал фенил обладает свойством оттягивать на себя электронную плотность от атома углерода метильной группы. Тот в свою очередь подтягивает общие электронные пары от атомов водорода. Атомы водорода становятся более подвижными. Связи $C-H$ в метильной группе становятся более полярными по сравнению со связями $C-H$ в метане.

Метан очень устойчив к действию окислителей, а толуол — нет. Если к толуолу прилить раствор перманганата калия и нагреть, то мы увидим, как

малиновая окраска перманганата калия постепенно исчезнет. Происходит окисление метильной группы, образуется бензойная кислота:



Выводы

1. Аренами называются ароматические углеводороды, в бензольных кольцах которых существует единое π -электронное облако, образованное шестью негибридными p -электронными орбиталями. Общая формула углеводородов ряда бензола $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (где $n \geq 6$). Типичный представитель аренов — бензол. Благодаря сопряжению молекула бензола становится более устойчивой.
2. Гомологи бензола — углеводороды, которые образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода бензольного кольца на углеводородные радикалы.
3. Реакции замещения у гомологов бензола идут относительно легче, чем у бензола, сказывается взаимное влияние атомов в молекуле аренов.

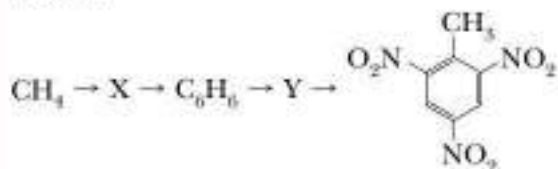
Основные понятия

Бензол • Бензольное кольцо • Ароматическая связь • Единое π -электронное облако • Реакции замещения и присоединения • Фенил • Изомерия положения заместителей • Взаимное влияние атомов в молекуле • Толуол

Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называются ароматическими? Приведите примеры.
2. Правильная современная формула бензола
а)  б)  в)  г) 
3. Составьте структурные формулы двух изомеров пропилбензола и дайте им названия.
4. Углеводород, в молекуле которого все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации,
а) пропен б) ацетилен в) бензол г) этан

- 5. Наибольшим образованием копоти сопровождается горение
 а) гексана в) бензола
 б) гексена г) циклогексана
- 6. При сгорании 3,9 г органического вещества образовалось 13,2 г оксида углерода (IV) и 2,7 г воды. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 39. Выведите молекулярную формулу этого вещества.
- 7. Запишите формулы углеводородов, из которых реакцией тримеризации можно получить толуол и этилбензол. Дайте им названия.
- 8. Запишите схемы реакций (указав условия их проведения), с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



- 9. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:
 циклогексан → бензол → этилбензол → винилбензол → полистирол.
- и Сравните свои записи с записями товарища.

§ 18

Генетическая связь углеводородов

- ❓ Повторите состав, строение и свойства углеводородов.
 Вспомните основные способы получения алканов, алкенов, алкинов, аренов.

Ознакомившись с основными классами углеводородов, с их составом, строением и свойствами, мы делаем вывод, что *гомологические ряды углеводородов находятся в родстве друг с другом*. Например, из алканов можно получить алкены и алкины, и наоборот, из алкенов и алкинов можно получить алканы; от циклоалканов и алкинов можно перейти к ароматическим углеводородам и т. д. Эти взаимные переходы отражают генетическую связь углеводородов разных классов и имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение для развития химической промышленности.

Представим эту взаимосвязь следующей схемой:



Задания

1. Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводородов согласно схеме, и выразите эту схему в виде общих формул соответствующих углеводородов. Результат обсудите с товарищем.

2. Работая в группах (4 группы), заполните таблицу, которая отображает характерные свойства углеводородов: этана, этена, этина, бензола. При обсуждении этого задания обобщите знания об углеводородах, сравните строение и свойства алканов, алкенов, алкинов и ароматов.

Характерные свойства	Алканы	Алкены	Алкины	Арены
Общая формула				
Молекулярная формула				
Структурная формула				
Пространственное строение				
Характерные связи в молекулах углеводородов				
Реакции замещения				
Реакции присоединения				
Реакции полимеризации				
Реакции отщепления				
Реакция горения				

Вопросы и задания

1. К каким классам углеводородов принадлежат вещества, имеющие следующие формулы: C_3H_8 , C_3H_4 , C_7H_8 ? Каковы названия этих соединений? Напишите структурные формулы галогенсодержащих, образованных этими соединениями.

2. Верны ли следующие суждения об углеводородах?

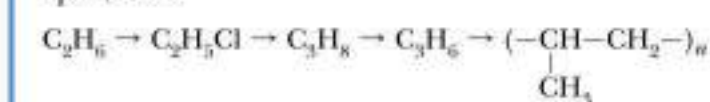
А. Непредельные углеводороды – это общее название нескольких видов ненасыщенных углеводородов.

Б. Алканы химически малоактивны. При обычных условиях на них не действуют окислители. Алканы горючи, поэтому их используют в качестве топлива.

- 1) верно только А 3) верны оба суждения
 2) верно только Б 4) оба суждения неверны

3. Вычислите массовую долю (%) выхода бензола от теоретически возможного, если известно, что из 11,2 л ацетилена (н. у.) было получено 10 г бензола.

4. Запишите схемы реакций (указав условия их проведения), с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



5. Вычислите объём бензола (плотность 0,8 г/мл), который можно получить из 33,6 л ацетилена (н. у.), если выход бензола от теоретически возможного составляет 85 %.

6. Для нитрования 0,4 моль толуола потребовалось 150 г 94,6%-й азотной кислоты. Вычислите массу продукта реакции.

Раздел III

Производные углеводов

Кроме углеводов, существуют и другие классы органических соединений, основой которых являются углеводороды.

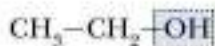
Органическая химия — это химия углеводов и их производных. Производные углеводов можно получить, заменяя один или несколько атомов водорода на другие атомы (например, на атомы галогенов) или на группы атомов, в значительной степени определяющие их химические свойства (функции). Такие реакционноспособные группы называют *функциональными группами* (—OH, —COOH, —NH₂ и др.).

Функциональная группа — это группа атомов, которая обуславливает характерные химические свойства (функции) определённого класса органических соединений, её содержащих.

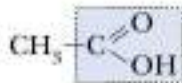
Классификация производных углеводов по функциональным группам дана на рисунке 32. Функциональные группы в молекулах органических соединений связаны с углеводородными остатками или радикалами, например, у спиртов углеводородный радикал связан с гидроксильной группой R—OH, у карбоновых кислот — с карбоксильной группой R—COOH, у аминов — с аминогруппой R—NH₂ и т. д.

В зависимости от функциональной группы органические вещества делятся на классы. В данном разделе учебника вы познакомитесь с некоторыми классами органических соединений. Это — спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, амины и др.

Приведём примеры представителей некоторых классов: спиртов, карбоновых кислот, аминов.



этиловый спирт



уксусная кислота



метиламин



Рис. 32. Схема классификации функциональных производных углеводов

К гидроксилсодержащим соединениям относятся спирты и фенолы. Мы начинаем изучение функциональных кислородсодержащих соединений с класса спиртов. Рассмотрим предельные одноатомные и многоатомные спирты, которые имеют большое значение в жизни человека.

§19

Классификация, номенклатура и изомерия спиртов

? Приведите примеры известных вам спиртов и опишите их свойства. Дайте название и определение функциональной группы спиртов. На основе электронной теории опишите химическую связь между атомами кислорода и водорода гидроксильной группы, а также атомами кислорода группы $-\text{OH}$ и углерода углеводородного радикала.


! **Спирты** — производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

Гидроксильная группа $-\text{OH}$ — функциональная группа спиртов. Существует много видов спиртов.

Классификация спиртов

Разобраться в многообразии спиртов поможет их классификация. Существует несколько видов классификации спиртов, из которых мы рассматриваем две наиболее распространённые.

1. По характеру углеводородного радикала.

Предельные	Непредельные	Ароматические
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ этиловый спирт	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ аллиловый спирт	CH_2-OH  бензиловый спирт

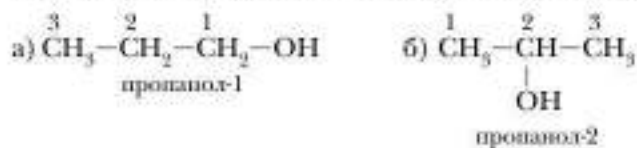
2. По числу гидроксильных групп.

Одноатомные (молекулы содержат одну группу —OH)		Многоатомные (в молекуле несколько групп —OH)	
$\text{CH}_3\text{—OH}$ метанол (метильный спирт)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$ этанол (этиловый спирт)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$ этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$ пропантриол-1,2,3 (глицерин)

Изомерия и номенклатура спиртов

Спиртам свойственно явление изомерии. Изомерия одноатомных спиртов обусловлена не только строением углеводородной цепи, но и положением функциональной группы —OH.

Пропанол, молекулярная формула которого $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, имеет два изомера:



Чем больше атомов углерода в радикале, тем больше изомеров имеет спирт с одной и той же эмпирической формулой. Так, например, пентанол-1 (амилловый спирт) с формулой $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ имеет уже восемь изомеров.

Изомеры имеют спирты с большими радикалами, начиная с пропилового спирта. Разобраться в изомерии и номенклатуре спиртов вам поможет таблица 6.

Таблица 6. Гомологический ряд спиртов

Эмпирические формулы	Структурные формулы	Международная номенклатура
1	2	3
CH_5OH	$\text{CH}_3\text{—OH}$	Метанол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	Этанол
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пропанол-1
	2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Пропанол-2

1	2	3
C_4H_9OH	1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Бутанол-1
	2) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$	Бутанол-2
	3) $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$	2-Метилпропанол-1
	4) $\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-Метилпропанол-2

Вы уже знакомы с номенклатурой углеводородов — алканов, алкенов и алкинов, с их изомерией, обусловленной характером углеродной цепи. Эти правила переносятся и на спирты. Но здесь ещё учитывается и положение гидроксильной группы в углеродной цепи.

Согласно номенклатуре IUPAC названия спиртов образуют путём добавления к названию соответствующего углеводорода суффикса *-ол*. Например, спирт CH_3OH называется метанол, CH_3CH_2OH — этанол, $CH_3CH_2CH_2OH$ — пропанол-1.

Двухатомные спирты называются по номенклатуре IUPAC — диолы, например этиленгликоль (этанediол), трёхатомные спирты — триолы, например глицерин (1,2,3-пропантриол).

Наряду с международной номенклатурой для давно и хорошо известных спиртов используют и исторические названия, например метиловый, этиловый, или винный, пропиловый спирты.

Алгоритм составления названий спиртов по правилам IUPAC

Действие	Примеры
1	2
1. Определить главную (самую длинную) углеродную цепь, содержащую гидроксильную группу	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$

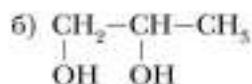
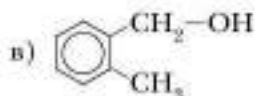
1	2
2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи, начиная с того конца, который находится ближе к гидроксильной группе	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3. Назвать главную (основную) углеродную цепь, добавив в конце названия суффикс -ол	...пропанол...
4. Указать положение функциональной группы в углеродной цепи	...пропанол-1
5. Назвать другие группы атомов, присоединённые к основной углеродной цепи, содержащей гидроксильную группу (одинаковые группы атомов можно в названии объединить)	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \text{ метил} \\ \text{(метильная группа)} \end{array}$
6. Указать количество и положение в основной цепи других групп атомов	2-метил
7. Написать полное название спирта	2-метилпропанол-1

Основные понятия

Спирты • Гидроксильная группа –OH • Классификация спиртов • Изомерия и номенклатура спиртов

Вопросы и задания

1. Какие вещества называются спиртами? Дайте их определение и приведите примеры спиртов.
2. Дайте классификацию спиртов по разным признакам и составьте классификационную схему (схемы).
3. Составьте структурные формулы 1,2,3-пропантриола; 2-метилбутанола-1; гептанола-1.
4. Напишите изомеры для вещества состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и дайте их названия по международной номенклатуре.
5. Назовите спирты, обозначенные формулами:



6. Соединения бутанол-1 и 2-метилпропанол-2 являются
- гомологами
 - структурными изомерами
 - геометрическими изомерами
 - одним и тем же веществом

§ 20

Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд. Состав, строение и физические свойства

- ? Какие углеводороды называются предельными? Приведите примеры и дайте названия их одновалентным радикалам.
 Запишите общую формулу предельных углеводородов ряда метана.
 Приведите примеры и дайте названия предельным одноатомным спиртам.
 Каковы закономерности изменения физических свойств соединений в гомологическом ряду метана и метанола и чем они обусловлены?

Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как производные углеводородов ряда метана, в молекулах которых один атом водорода замещён на гидроксильную группу.

Так же как и углеводороды ряда метана, предельные одноатомные спирты образуют **гомологический ряд метанола**.

Составим этот ряд гомологов и рассмотрим закономерности изменения физических свойств соединений этого ряда в зависимости от увеличения углеводородного радикала (табл. 7).

Таблица 7. Физические свойства спиртов

Формулы	Названия спиртов	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
1	2	3	4
CH ₃ OH	Метанол, метиловый	0,792	64,5
C ₂ H ₅ OH	Этанол, этиловый	0,794	78,4
C ₃ H ₇ OH	Пропанол-1, пропиловый	0,804	97,0
C ₄ H ₉ OH	Бутанол-1, бутиловый	0,808	117,7
C ₅ H ₁₁ OH	Пентанол-1, амилловый	0,814	138,0

1	2	3	4
$C_6H_{13}OH$	Гексанол-1, гексилловый	0,819	155,7
$C_7H_{15}OH$	Гептанол-1, гептиловый	0,821	176,3
$C_8H_{17}OH$	Октанол-1, октиловый	0,825	194,5
Гомологи до $C_{12}H_{25}OH$ — жидкости, а с $C_{13}H_{27}OH$ — твёрдые вещества			
$C_nH_{2n+1}OH$ или $R-OH$ (где R — углеводородный радикал) — общая формула предельных одноатомных спиртов.			
CH_2 — гомологическая разность			

Важнейшими представителями одноатомных спиртов являются *метиловый* и *этиловый* спирты.

Проблема. Что вы знаете о метиловом и этиловом спиртах? Опишите их строение и свойства.

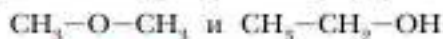
Метиловый спирт CH_3OH — **метанол** — бесцветная горючая жидкость со спиртовым запахом, $t_{кип} = 64,5$ °С, смешивается с водой в любых отношениях, чрезвычайно ядовит. При принятии внутрь даже нескольких капель вызывает тяжёлое отравление, потерю зрения, возможен смертельный исход.

Широко используется как растворитель и как исходное сырьё в органическом синтезе.

Этиловый спирт C_2H_5OH — **этанол** — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом, $t_{кип} = 78,4$ °С, смешивается с водой в любых отношениях. В виде ректификата (спирта, очищенного перегонкой) он содержит 95,6 % спирта и 4,4 % воды. Этанол широко применяется как растворитель и как сырьё в органическом синтезе, в фармацевтической промышленности и медицине, а также как горючее. Обладает наркотическим действием. При длительном воздействии на организм человека разрушает нервную систему, способствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний, а также болезней пищеварительного тракта.

Одноатомным спиртом является и **холестерин**. Его ещё называют холестеролом. Холестерин — компонент желчи, играет важную роль в организме, из него синтезируются многие биологически активные соединения. Он участвует в обмене желчных кислот, в синтезе гормонов коры надпочечников и половых желёз. Отложение холестерина на стенках сосудов приводит к атеросклерозу, а в жёлчном пузыре — к образованию желчных камней.

Строение молекулы спирта. Итак, спирты состоят из углеводородного радикала и функциональной группы $-\text{OH}$. Молекулярная формула спирта не отражает химического строения молекулы. Рассмотрим это на примере этилового спирта. Молекулярная формула этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Она не показывает химическое строение спирта и его функциональную группу. Этой формуле соответствуют два вещества с разным химическим строением и разными структурными формулами:



Проблема. Как доказать, что именно вторая формула принадлежит этиловому спирту, имеющему в своём составе гидроксильную группу?

Докажем это экспериментально, используя реакцию этилового спирта с натрием.



1. В $\frac{1}{5}$ часть пробирки нальём чистый этиловый спирт и поместим туда небольшой (величиной со спичечную головку) кусочек очищенного металлического натрия. Наблюдается реакция с выделением бесцветного газа. Подожжём газ лучинкой. Газ вспыхивает с хлопком и сгорает – это водород.

2. Чтобы доказать, что замещаемый металлом водород принадлежит именно гидроксильной группе, используем **количественный опыт**. Рассмотрим устройство прибора и то, как связаны между собой его части (рис. 33). Главной частью прибора является реакционный сосуд, представляющий собой пробирку с раздвоением на два колена. В одно колено прибора нальём этиловый спирт, объём которого соответствует массе 2,3 г, что составляет

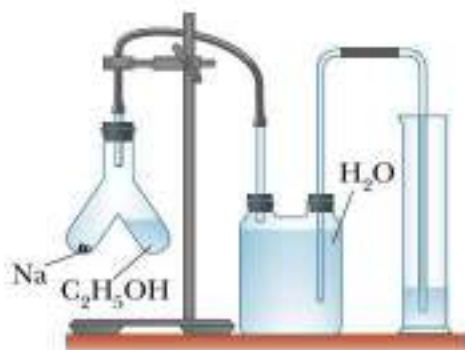


Рис. 33. Количественный опыт вытеснения водорода из этилового спирта натрием

0,05 моль этого вещества. В другое колено прибора поместим мелкие кусочки натрия (в небольшом избытке). Перельём из первого колена во второе спирт. Наблюдаем бурную реакцию с выделением водорода. Выделяющийся газ вытесняет воду из двугорлового сосуда в мерный цилиндр. Экспериментально устанавливаем, что выделилось 0,56 л водорода. Сделаем расчёты:

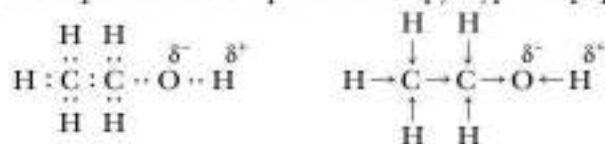
из 0,05 моль спирта — 0,56 л H_2
 из 1 моль спирта — x л H_2

$$x = 11,2 \text{ л } H_2 \left(\frac{1}{2} \text{ моль}\right)$$

На основе данных опыта и расчётов можно сделать вывод: из молекулы спирта натрий вытесняет 1 атом водорода.

Если условно принять, что этиловый спирт имеет формулу CH_3-O-CH_3 , то непонятно, почему из шести атомов водорода, входящих в состав метиловых групп, замещаются не шесть равноценных атомов водорода, а лишь один. В формуле CH_3-CH_2-OH один атом водорода занимает особое место, находясь в составе группы $-OH$. Он не связан непосредственно с атомом углерода, как другие атомы водорода, а связан с атомом кислорода функциональной группы и является наиболее подвижным, легко замещаемым на атомы металла. Отсюда вывод: именно формула CH_3-CH_2-OH соответствует этиловому спирту.

Для объяснения, почему из каждой молекулы спирта выделяется только один атом водорода, обратимся к электронному строению молекулы этилового спирта. Его электронная и структурная формулы:



Электроотрицательность атома кислорода больше, чем электроотрицательность атома водорода, поэтому общая электронная пара связи $O-H$ смещена в сторону атома кислорода. На атоме кислорода накапливается частично отрицательный заряд δ^- , а на атоме водорода, от которого сместилась электронная пара, — частично положительный заряд δ^+ , что обуславливает большую подвижность атома водорода гидроксильной группы.

Задание. Составьте электронную формулу метилового спирта, указав смещение электронной плотности в молекуле и её наиболее реакционноспособные химические связи.



Рис. 34. Модели молекулы этилового спирта: *а* – шаростержневая; *б* – масштабная

Химическое строение предельных одноатомных спиртов передают и их модели. На рисунке 34 представлены разные модели молекулы этилового спирта.

Наиболее реакционноспособной частью молекулы спирта является его функциональная группа, а в ней – химическая связь —O—H .

Задание. Почему самый подвижный атом в молекуле спирта – атом водорода гидроксильной группы? Приведите доказательства.

Водородная связь. Являясь производными углеводородов, спирты имеют с ними как сходные свойства, так и существенные различия.

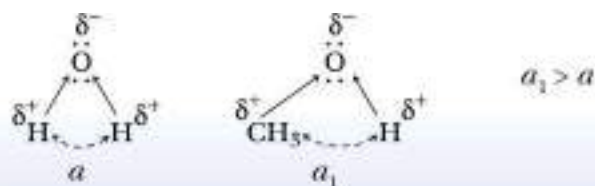
Обратимся к таблицам гомологических рядов алканов (см. табл. 2) и предельных одноатомных спиртов (см. табл. 7).

Задание. Сопоставьте гомологический ряд метана с гомологическим рядом предельных одноатомных спиртов. Сравните их агрегатные состояния, плотность и температуры кипения.

На основании проведённого сравнения можно сделать вывод, что и у спиртов, и у углеводородов наблюдается общая закономерность: с увеличением молекулярной массы температура кипения и плотность увеличиваются. Однако у спиртов более высокая температура кипения, чем у углеводородов с тем же числом атомов углерода.

Проблема. Как объяснить, что первые представители гомологического ряда углеводородов – вещества газообразные, а метанол и этанол – первые гомологи в ряду спиртов – жидкости?

Одноатомные спирты можно рассматривать не только как производные углеводородов, но и как производные воды, в молекуле которой один из атомов водорода замещён на углеводородный радикал. Поэтому есть некоторое сходство в строении и свойствах у спиртов и воды. Сравним их строение.



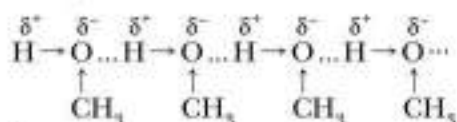
Молекулы воды и спиртов имеют угловую форму.

Вывод

Строение спиртов обуславливает их физические свойства: агрегатное состояние, температуру кипения, плотность, растворимость в воде.

Проблема. Чем объяснить, что вода, вещество с меньшей молекулярной массой, чем у метилового и этилового спиртов, имеет более высокую температуру кипения по сравнению со спиртами?

Молекулы воды и спиртов способны к ассоциации за счёт **водородной связи**, представляющей собой один из видов химической связи. Однако прочность этой связи значительно (в 10–15 раз) меньше, чем прочность обычной ковалентной связи. Она образуется между атомами водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом кислорода другой молекулы (рис. 35). Её обычно обозначают точками:



Водородные связи образуются как между молекулами воды, так и между молекулами спиртов, точнее, между атомами водорода и атомами кислорода молекул (рис. 36). Водородная связь оказывает большое влияние на физические свойства спиртов.

Водородная связь является причиной **ассоциации молекул** спиртов. Жидкое состояние спиртов и воды объясняется ассоциацией их молекул. Несмотря на меньшую прочность водородной связи по сравнению с ковалентной, для её разрыва требуется дополнительная энергия. Этим объясняется высокая температура кипения воды и спиртов. Однако вода кипит при более высокой температуре, чем взятые для сравнения спирты. Это свидетельствует о том, что водородные связи между молекулами воды прочнее, чем между молекулами метанола, этанола, пропанола.

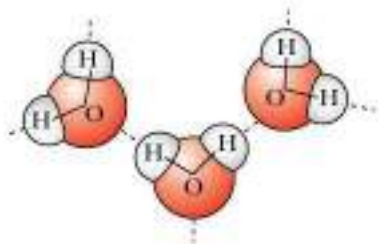


Рис. 35. Образование водородных связей между молекулами воды

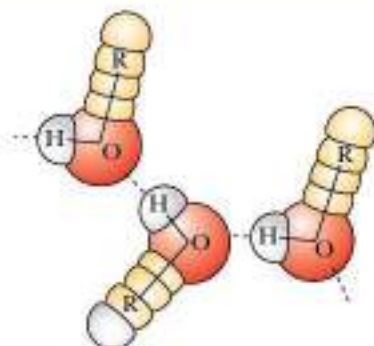


Рис. 36. Образование водородных связей между молекулами спирта

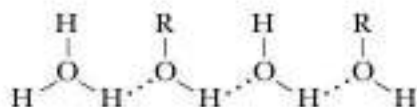


Рис. 37. Схема образования водородных связей в водном растворе спирта

Водородные связи могут возникать между молекулами разных полярных соединений, например между молекулами спирта (растворяемое вещество) и молекулами воды (растворителем). Это обеспечивает их хорошую растворимость друг в друге, что подтверждает правило «подобное растворяется в подобном» (рис. 37).

Если углеводородный радикал в молекуле спирта небольшой, то водородные связи между молекулами спирта и воды устанавливаются легко, растворимость спирта в воде (например, метанола и этанола) является неограниченной. С увеличением углеводородного радикала уменьшается суммарное число водородных связей, вследствие чего растворимость спиртов в воде уменьшается.

Выводы

1. Предельные одноатомные спирты отличаются друг от друга по составу на гомологическую разность $-\text{CH}_2-$. Общая формула спиртов $\text{R}-\text{OH}$ ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$).
2. Состав и строение углеводородного радикала влияет на физические свойства одноатомных спиртов. С увеличением числа

атомов углерода в радикале и относительной молекулярной массы спиртов повышается их температура кипения, плотность, изменяется их агрегатное состояние (спирты с числом атомов углерода C_{1-12} — бесцветные жидкости, C_{13-20} — вязкие, сиропообразные вещества, C_{21} и выше — твёрдые вещества).

3. Спирты растворимы в воде. Растворимость спиртов в воде различная. Первые три гомолога (метилловый, этиловый и пропиловый спирты) смешиваются с водой в любых отношениях. По мере увеличения M_r спиртов их растворимость быстро уменьшается.

4. Спирты обладают запахом: метилловый и этиловый имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты — удушливый неприятный, но есть спирты с приятным запахом розы, жасмина и др.

5. Предельным одноатомным спиртам присуща изомерия: а) углеродного скелета; б) положения функциональной группы —ОН.

Основные понятия

Предельные одноатомные спирты • Гомологический ряд метанола • Общая формула предельных одноатомных спиртов • Строение молекулы спирта • Водородная связь

Вопросы и задания

1. Почему гидроксильная группа спирта называется функциональной?
2. Как изменяется состав и физические свойства спиртов в гомологическом ряду метанола?
3. Объясните подвижность атомов водорода гидроксильной группы спирта и высокую реакционную способность его молекулы.
4. Какому из веществ: CH_3CH_2OH или CH_3OCH_3 — свойственна водородная связь и почему?
5. Объясните следующие закономерности изменения физических свойств у спиртов: 1) почему с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта его температура кипения возрастает, а при разветвлении углеродной цепи — понижается? 2) почему с увеличением относительной молекулярной массы предельных одноатомных спиртов их растворимость в воде понижается?

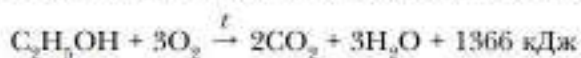
? В какие реакции вступают предельные углеводороды? На примере этана запишите уравнения химических реакций и укажите условия их протекания.

Составьте электронную формулу этанола и укажите наиболее реакционноспособные связи в его молекуле. Какие можно предположить реакции этого спирта с другими веществами?

При рассмотрении химических свойств одноатомных спиртов мы сначала изучим свойства, присущие всем органическим соединениям, затем — характерные для класса предельных одноатомных спиртов, а после рассмотрим индивидуальные свойства некоторых его представителей.

1. Общее свойство практически всех органических соединений — реакция горения

Как и все органические соединения, спирты горючи. Горение спиртов — экзотермический окислительно-восстановительный процесс. Например:



В четыре фарфоровые чашечки нальём немного метанола, этанола, пропанола и бутанола. С помощью лучины подожжём спирты. Все они загорятся (рис. 38).

Метанол и этанол легко воспламеняются и горят голубоватым пламенем, спирты с большей относительной молекулярной массой горят светящимся пламенем и даже коптят.



Проблема. Почему по мере увеличения относительной молекулярной массы спиртов усиливается их способность коптить при горении?

2. Специфические свойства спиртов

Главные специфические свойства спиртов обусловлены их функциональной группой.

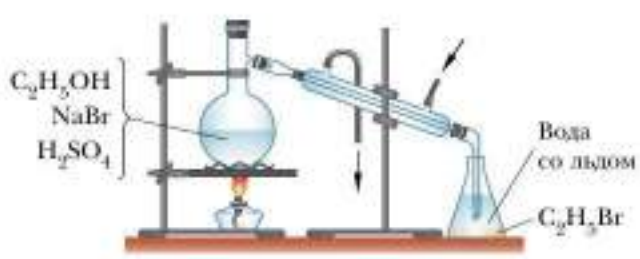
Эти свойства вызваны в основном наличием в молекулах спиртов и осо-

бенно в группе $-\text{OH}$ полярных связей: $-\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$.

Рассмотрим основные химические свойства спиртов на примере этанола (табл. 8).



Таблица 8. Химические свойства спиртов на примере этанола

№ п/п	Типы химических реакций	Уравнения реакций, отражающих химические свойства спиртов
1	2	3
1	Замещение водорода в функциональной группе	$2\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">этилат натрия</p> <p>или в общем виде</p> $2\text{R}-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{R}-\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">алкоголят</p>
2	Взаимодействие с галогеноводородами	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">бромэтан</p>  <p>Получение бромэтана из этилового спирта в лаборатории</p>
3	Дегидратация а) внутримолекулярная	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{t > 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">этилен</p>

1	2	3
	б) межмолекулярная	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}\overset{\text{H}}{\parallel} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\parallel}\text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{t < 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">диэтиловый эфир</p>
4	Окисление (влияние группы —ОН на радикал)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CuO} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ <p style="text-align: center;">ацетальдегид (уксусный альдегид)</p>

При каталитическом **окислении** спиртов образуются *альдегиды*.



В пробирку налейте 1 см³ этилового спирта. Спираль из медной проволоки раскалите в пламени спиртовки или горелки до почернения. Какое вещество образовалось на поверхности меди? Нагретую медную спираль внесите в пробирку со спиртом (повторите опыт несколько раз). Понюхайте реакционную смесь после опыта. *Соблюдайте правила техники безопасности.* Как изменилась медная проволока после опыта? Какие выводы можно сделать из наблюдений?

В этой реакции окисления роль катализатора играет медь.

Каталитическое окисление спиртов используется в качестве промышленного способа получения альдегидов. Этот процесс идёт и в организме человека в случае попадания в него спирта.

Спирты вступают в реакции и с веществами других классов органических соединений, но об этом вы узнаете немного позже.

Строение и свойства углеводородного радикала и гидроксильной группы в составе молекулы спирта **взаимно влияют друг на друга**. Чем больше атомов углерода в радикале, тем больше он влияет на функциональную группу, снижая полярность связи О—Н, и реакции таких соединений, например с натрием, протекают медленнее.

В свою очередь группа —ОН, обладая отрицательным индуктивным эффектом, влияет на углеводородный радикал, уменьшая электронную плотность на соседнем с ней атоме углерода.

Если реакцию дегидратации спирта проводить при более низкой температуре (ниже 140 °С), молекулы воды отщепляются уже не от одной молекулы

спирта, а от двух, и основным продуктом такой реакции будет простой эфир. В приведённом выше примере продуктом реакции является диэтиловый эфир.

Простые эфиры рассматривают как производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы замещён на углеводородный радикал. Их состав выражают формулой $R-O-R$.

Вам хорошо знаком **диэтиловый эфир** $C_2H_5-O-C_2H_5$. Его применяют в медицине: в зубоврачебной практике используют в качестве средства, осушающего полость рта. Диэтиловый эфир — хороший растворитель жиров, смол, воска и других неполярных органических соединений, легко воспламеняется, поэтому **работать с ним нужно осторожно**.

Получение и применение предельных одноатомных спиртов. Промышленное получение тех или иных веществ связано с их значением в жизни человека, с широтой их применения и использования в качестве сырья для производства других нужных веществ и материалов. Наибольшее значение из предельных одноатомных спиртов имеют метанол и этанол.

Метанол широко применяют для получения формальдегида, используемого в качестве сырья при производстве важных для быта и техники пластмасс. Он используется как хороший растворитель лаков, политуры, красителей. Из метанола синтезируют многие органические вещества.

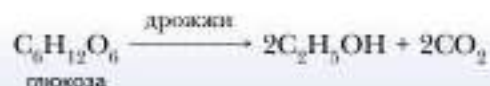
Спирты, как производные углеводов, могут быть получены из них.

Так, метанол может быть получен из метана. Но непосредственно заменить атом водорода в молекуле углеводорода довольно трудно. Проще достичь этого можно через галогенопроизводные углеводородов: $CH_4 \rightarrow CH_3Br \rightarrow CH_3OH$. Именно так получают метиловый спирт в лаборатории. Промышленного значения этот способ не имеет. В промышленности метанол экономичнее получать из смеси оксида углерода (II) и водорода (синтез-газ).

Этанол, или *этиловый спирт*, применяют для приготовления многих лекарств, экстрактов, настоек. Он широко используется в лечебной практике для обеззараживания, при проведении клинических лабораторных исследований. Этиловый спирт — ценное сырьё для органического синтеза таких веществ, как диэтиловый эфир, уксусная кислота, синтетический каучук и т. д. Важный продукт, получаемый из этилового спирта, — уксусный альдегид (ацетальдегид).

Этиловый спирт человек научился получать ещё в древности. Исторически первым был способ производства винного спирта из сахаристых продуктов (винограда, других плодов), позже — из зерна и картофеля, а затем — из целлюлозы, древесины и сахара, добываемого из сахарной свёклы, сахар-

ного тростника путём их гидролиза и последующего брожения выделяемой посредством гидролиза глюкозы. Под действием ферментов (биологических катализаторов, вырабатываемых дрожжами) происходит **спиртовое брожение**.

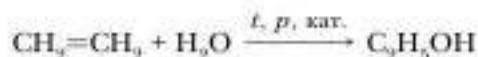


Спирт из «бродильной» смеси выделяют путём дистилляции.

Получение спирта из пищевого сырья экономически невыгодно. Наиболее совершенным способом получения этилового спирта является *синтетический*.

Спирт для промышленных целей производят из отходов целлюлозной промышленности. Полученный путём переработки древесины и других отходов целлюлозной промышленности спирт называют *гидролизным спиртом*.

Большую часть промышленного спирта во всём мире синтезируют из этилена, который получают из нефти и природного газа:



Изучите способы промышленного получения этанола (рис. 39).



Рис. 39. Способы получения этанола

Задание. Конкретизируйте данную схему уравнениями реакций. Назовите продукты реакций. Результаты обсудите с товарищем.

Выводы

1. Химические реакции предельных одноатомных спиртов, характеризующие их основные химические свойства, можно разделить на три группы:
 - реакции, сопровождающиеся только замещением атома водорода гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи $R-\overset{\ominus}{O}H$ (реакция с натрием);
 - реакции, сопровождающиеся замещением или отщеплением гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи $R-\overset{\ominus}{O}H$ (реакции дегидратации);
 - окислительно-восстановительные реакции.
2. При взаимодействиях атомы и группы атомов (радикалы и функциональные группы) оказывают друг на друга взаимное влияние.
3. Физические и химические свойства спиртов обуславливают их применение и получение.

Основные понятия

Взаимное влияние радикалов и функциональных групп в молекулах спиртов • Свойства одноатомных спиртов • Типы реакций спиртов • Простые эфиры • Способы получения метанола и этанола

Вопросы и задания

1. Укажите наиболее реакционноспособные химические связи у предельных одноатомных спиртов на основе анализа структурной формулы 1-пропанола.
2. В какие взаимодействия может вступить 1-пропанол? Напишите уравнения возможных реакций.
3. Как можно окислить 1-пропанол? Запишите уравнение реакции.
4. Приведите два способа получения этанола из этана. Запишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
5. Какой объём водорода (н. у.) получится при взаимодействии 80 г метанола с 7,5 г металлического натрия?
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (укажите условия):
 $1\text{-хлорпропан} \rightarrow 1\text{-пропанол} \rightarrow \text{пропилат натрия}$.
7. Составьте в электронном виде схему или таблицу, содержащую информацию о получении и применении предельных одноатомных спиртов.

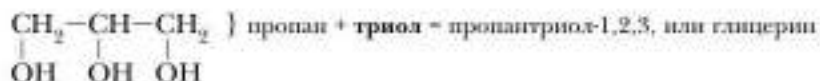
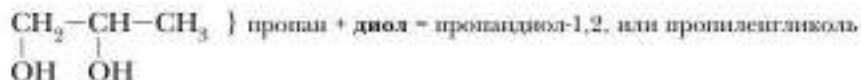
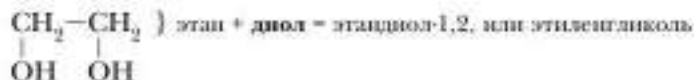
- ? Какие вы знаете спирты и в чём сходство их строения?
 Напишите формулу этиленгликоля и дайте определение многоатомных спиртов. Встречались ли вы в быту с применением этиленгликоля и глицерина?

Строение и номенклатура. К *многоатомным спиртам* относятся спирты, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы.

Спирты, в молекулах которых содержатся две группы, называются *диолами* или *гликолями* (от греч. *glykys* – «сладкий»), три группы – *триолами*, если больше – *полиолами*. К природным многоатомным спиртам относятся: $C_5H_7(OH)_5$ – *ксилит*, $C_6H_8(OH)_6$ – *сорбит*, которые используют как заменители сахара при диабете.

Особенностью строения многоатомных спиртов является то, что гидроксильные группы в их молекулах связаны всегда с разными атомами углерода. Один атом углерода радикала не может удержать даже две гидроксильные группы, ибо такое соединение неустойчиво и быстро разлагается.

Названия многоатомных спиртов составляют следующим образом:



Важнейшие представители и физические свойства. Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются этиленгликоль и глицерин.

Этиленгликоль – сиропообразная, вязкая, бесцветная жидкость, $t_{\text{пл}} = 11,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 197,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Этиленгликоль гигроскопичен, смешивается с водой и этиловым спиртом в любых соотношениях.

Раствор этиленгликоля в воде имеет низкую температуру замерзания (60%-й раствор замерзает при температуре $-49 \text{ }^\circ\text{C}$). Поэтому этиленгликоль широко используется в системах охлаждения двигателей в качестве *антифриза* (от англ. *to freeze* – «замерзать») – вещества с низкой температурой замерзания, заменяющего воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. Это позволяет избежать замерзания охлаждающей их жидкости зимой. Антифризы также замедляют её испарение ле-

том. Они знакомы каждому автомобилисту. **Этиленгликоль токсичен! Это сильный яд!**

Этиленгликоль опасен тем, что вызывает длительное, угрожающее жизни угнетение центральной нервной системы и поражение почек. Продуктами его метаболизма в организме являются щавелевая кислота и другие не менее ядовитые соединения. Он имеет спиртовой запах, в связи с чем может быть принят за этиловый спирт и стать причиной тяжёлых отравлений. Этиленгликоль или другой антифриз ни в коем случае нельзя пробовать на вкус.

Глицерин — бесцветная, вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Не ядовит. Глицерин не имеет запаха, его $t_{\text{пл}} = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Глицерин гигроскопичен, хорошо смешивается с водой и этанолом. Абсолютно чистый безводный глицерин затвердевает при температуре $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, но получить его в твёрдом виде чрезвычайно сложно. Глицерин широко распространён в живой природе. Он играет важную роль в процессах обмена в организмах животных, входит в состав большинства липидов, жиров и других веществ, содержащихся в животных и растительных тканях и выполняющих в живых организмах важнейшие функции. Благодаря своим свойствам глицерин является важным компонентом многих пищевых продуктов, кремов, косметических средств.

Химические свойства

1. Многоатомные спирты вступают в реакции, характерные и для одноатомных спиртов.

Они реагируют с *активными металлами* (кальцем, натрием и др.), замещающими водород во всех гидроксильных группах многоатомного спирта, вступают в реакции с *галогеноводородами* (HCl, HBr и др.), в реакцию со щелочами и в реакции *дегидратации*, образуют различные эфиры.

Задание. Запишите уравнения указанных выше реакций и укажите их условия на примере этиленгликоля. В каком случае реакции с натрием будут протекать с большей скоростью — у этанола или у этиленгликоля? Дайте аргументированный ответ.

Проблема. Как практически отличить многоатомный спирт от одноатомного?

2. Специфические свойства. Многоатомные предельные спирты имеют и специфические свойства, отличающие их от одноатомных спиртов: они вступают в реакцию с *нерастворимыми основаниями*, например с гидроксидом меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Рассмотрим эту реакцию на примере глицерина.





1. Вначале получите $\text{Cu}(\text{OH})_2$: к 2 мл разбавленного раствора щёлочи добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II) до появления признаков реакции.

2. Добавьте к образовавшемуся гидроксиду меди (II) немного глицерина. Пробирку встряхните. Что наблюдаете? Как изменилось состояние веществ в пробирке и каким стал цвет раствора? Какие признаки химической реакции вы можете отметить?

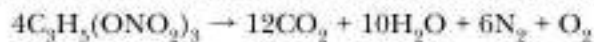
Продуктом реакции глицерина с гидроксидом меди (II) является глицерат меди (сложное комплексное соединение ярко-синего цвета), хорошо растворимый в воде. Эта реакция – **качественная реакция на многоатомные спирты**, в том числе на глицерин. Глицерат меди применяют при проведении клинического анализа для определения сахара в моче.

3. **Реакция нитрования.** Важной в практическом отношении является реакция *нитрования*. В результате реакции нитрования глицерина образуется такое нужное человеку вещество, как тринитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, чаще называемый нитроглицерином. Он применяется при нарушениях сердечной деятельности.

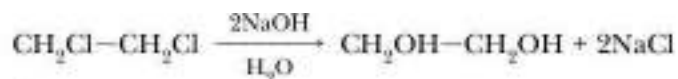
Если на глицерин подействовать смесью концентрированных азотной и серной кислот, где азотная кислота — основной реагент, между глицерином и азотной кислотой произойдёт химическая реакция, а серная кислота в этой реакции является водоотнимающим средством:



Нитроглицерин (тринитроглицерин) — тяжёлая маслянистая жидкость со сладковатым вкусом, нерастворимая в воде, но хорошо растворима в этиловом спирте, легко взрывается даже от небольшого сотрясения или нагревания, может взрываться и самопроизвольно (это его свойство используется для изготовления взрывчатых веществ). При взрыве происходит реакция:



Получение и применение. Многоатомные спирты получают из соответствующих углеводородов. Этиленгликоль может быть также получен гидролизом 1,2-дихлорэтана:



Этиленгликоль служит сырьём для получения полимера лавсана и широко используется в качестве растворителя. В больших количествах он идёт для приготовления антифризов.

Наиболее употребим **глицерин**. Старейший способ его производства — гидролиз жиров и масел.

Впервые глицерин был обнаружен в 1779 г. шведским химиком К. Шееле в продуктах гидролиза оливкового масла. Шееле назвал его «глицерин», что означает «сладкое масло». В настоящее время глицерин получают синтетическим путём из пропилена, образующегося при крекинге нефти. При этом используют разные пути превращения пропилена в глицерин. Наиболее перспективный способ — окисление пропилена кислородом воздуха в присутствии катализатора и при высокой температуре (катализатор Cu , $t = 370^\circ\text{C}$). Процесс идёт в несколько стадий.

Важным производным глицерина является нитроглицерин, имеющий большое практическое значение. На основе нитроглицерина изготавливают **динамит**. Динамит используют в военном и горном деле. Нитроглицерин в виде разбавленных спиртовых растворов применяется в медицине. Небольшие дозы его подавляют приступы тяжёлой болезни сердца — стенокардии.

Динамит изобрёл и организовал его производство шведский инженер-химик, изобретатель и промышленник А. Нобель (1833–1896). Своё огромное состояние, нажитое этим производством, он завещал на создание фонда международных премий в области науки и литературы. Эти премии называются Нобелевскими.

Основные понятия

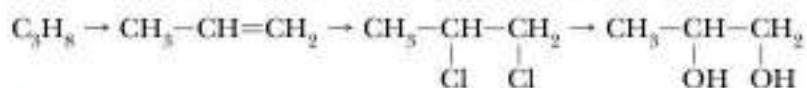
Многоатомные спирты: особенности строения и номенклатура; зависимость свойств от строения • Типы химических реакций многоатомных спиртов • Этиленгликоль • Глицерин • Качественная реакция на многоатомные спирты • Нитроглицерин

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте важнейших представителей многоатомных спиртов.
2. В какие реакции вступают многоатомные спирты? В чём различие химических свойств многоатомных и одноатомных спиртов? Дайте обоснованный ответ.
3. Свежеприготовленный осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ «растворяется» при добавлении

- а) 1,2-пропандиола в) 1-пропена
 б) 1-пропанола г) 2-пропанола

4. Напишите уравнения реакций (указав их условия), с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Как из 1,2,3-трихлорпропана получить глицерин? Составьте уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
 6. Водный раствор этиленгликоля с массовой долей 50 % применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Какой объём этилена необходимо взять для получения такого этиленгликоля (антифриза) объёмом 5 л ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$)?

Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье (Дополнительный материал к § 20, 21)

Метанол

В одной из старинных рукописей есть упоминание о том, что арабский алхимик попробовал на вкус бесцветную жидкость, полученную им при нагревании сухой древесины в реторте, и мгновенно ослеп. Эта жидкость есть не что иное, как древесный метиловый спирт, или метанол.

Метиловый спирт по внешнему виду почти не отличим от этилового спирта (винного спирта, или этанола). Однако метанол — очень сильный яд. Приём внутрь всего 10–20 мл этого вещества приводит к потере зрения, а 30–50 мл — к летальному исходу, причина которого заключается в наступающем параличе дыхательных путей. Столь сильное отравляющее действие метанола, по-видимому, связано с его окислением в организме до формальдегида и муравьиной кислоты.

Этанол

В одной из арабских легенд рассказывается о том, как один алхимик, желая получить «эликсир жизни», стал перегонять старое вино, добавив к нему поваренной соли. В итоге он получил жидкость, попробовав которую алхимик с удивлением обнаружил, что она оказывает опьяняющее воздействие. Поражённый свойствами вещества «прогнать печаль и вызывать бодрость», алхимик решил, что ему удалось открыть «воду жизни». Вещество также называли «пылающей водой» и считали, что оно может растворять «философский камень», превращаясь при этом в «эликсир жизни». Однако это был всего лишь винный, или этиловый, спирт, этанол. Парацельс дал ещё одно название этому веществу — «алкоголь» — «летучий» (слово «алкоголь» имеет арабское происхождение).

Этанол нашёл весьма широкое применение в жизни человека, например в качестве основного компонента алкогольных напитков. Наиболее древними из них являются виноградные вина, которые были широко распространены в странах, где выращивали виноград.

Оказалось, что по своему физиологическому воздействию на организм человека этанол относится к наиболее опасным наркотикам. Систематическое употребление этанола приводит к стремительному развитию болезненного влечения к нему, которое сопровождается глубокой перестройкой обменных процессов, развитием психических и соматических нарушений. Устанавливается психологическая и физиологическая зависимость человека от этанола, которая получила название алкоголизм. Попадание же в организм большинства людей 500 мл спирта заканчивается смертельным исходом.

У людей, регулярно употребляющих спиртные напитки, нарушается работа печени и головного мозга, ухудшается память. Меняется также и поведение человека, причём особенности поведения зависят от содержания этанола в крови (табл. 9).

Таблица 9. Влияние алкоголя на поведение человека

Доза алкогольного напитка ¹	Содержание алкоголя в крови, %	Особенности поведения человека
2	0,05	Несстественное поведение
4	0,10	Нарушена координация движений, замедленная реакция
6	0,15 0,25	Очень замедленная реакция, поведение не отвечает ситуации. Потеря координации
8	0,20	Духовная и физическая депрессия
8–12	0,20–0,30	Несвязная речь
12–14	0,30–0,35	Человек столбенеет (анестезия, снижение температуры тела)
14–18	0,35–0,45. Более 0,45	Потеря сознания. В 50 % случаев – летальный исход

¹ Доза алкогольного напитка указана в условных единицах. Одна условная единица равна 30 мл виски 45°, или 360 мл пива, или 150 мл вина.

Осознав опасность, которую несут людям спиртные напитки, общество начало борьбу с алкоголизмом. Наиболее распространёнными мерами стали напоминание или предупреждение о вреде алкоголя, а также запрещение или ограничение его употребления.

Не оставалась в стороне от запретов на употребление алкоголя и религия. Ислам, буддизм, конфуцианство полностью запрещают употребление спиртного.

В России спиртные напитки известны с XVI в. Считают, что впервые их завезли сюда генуэзские купцы. Вскоре после этого были утверждены первые «царёвы кабаки», где преимущественно продавалось «хлебное вино» — водка, получаемая из пшеницы, ржи, ячменя. Вскоре власти убедились во вреде алкоголя, и при царе Алексее Михайловиче в 1652 г. вышел указ об ограничении продажи водки. Однако через семь лет вышел новый указ: «Чтобы великого государя казне учинить прибыль, питухов („пьяниц“) с кружечного двора не отгонять». Были сняты и другие ограничения, что постепенно привело к увеличению числа пьющих на Руси.

Долгое время торговля алкогольными напитками находилась в частных руках, хотя и облагалась государственным налогом. Но в 1894 г. правительство учредило государственную монополию на торговлю спиртными напитками.

В наши дни усилилось внимание к борьбе с алкоголизмом, являющимся причиной нетрудоспособности и высокой смертности населения, а также к его распространению среди молодёжи.

Справедливости ради нужно отметить, что этанол применяют в медицине в качестве дезинфицирующего средства или же основы (растворителя) для других дезинфицирующих средств (например, всем известна спиртовая настойка йода). Дезинфицирующие свойства спирта объясняются тем, что при концентрации 20–70 % он способен активно отнимать воду у белковых молекул, что приводит к их свёртыванию и гибели микроорганизмов. Кроме того, благодаря способности растворять различные вещества спирт применяется в качестве составной части некоторых лекарств, а также для экстрагирования (извлечения из смесей) различных веществ.

В промышленности этиловый спирт используется в производстве лаков, эмалей, пластмасс и синтетических волокон, каучука, моющих средств, кино- и фотоплёнки, а в радиоэлектронике — при обработке контактов электрических схем. Поэтому этанол занимает одно из первых мест среди производимых промышленностью органических веществ.

Другие спирты — бутиловый, пропиловый, амиловый — применяются при производстве лаков и красок, в качестве органических растворителей. Они более токсичны, чем этиловый спирт, обладают неприятным запахом и менее летучи. Довольно много их образуется при брожении, и из-за некачественной очистки именно они придают кустарно изготовленным алкогольным напиткам (самогону, чаче и др.) характерный неприятный запах и вкус, а также определяют их отравляющий эффект.

Задания

1. Составьте схему и отразите в ней возможные способы получения спиртов.
2. Используя энциклопедии, справочники и Интернет, создайте проект антиалкогольного просвещения своих сверстников. Обсудите этот проект с товарищем. Подготовьте мультимедийную презентацию проекта.
3. На основе дополнительной информации о спиртах установите соотношение между весом тела человека, дозой выпитого спирта, его содержанием в крови и влиянием на здоровье и поведение.

§ 23

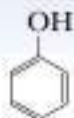
Фенолы

- ? Какие ароматические соединения вам известны? Изобразите формулу бензола и укажите особенности его строения. Какие реакции характерны для бензола? Запишите уравнения и укажите условия их протекания.

Фенолы — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с атомами углерода бензольного кольца.

Функциональная группа фенолов такая же, как и у спиртов, —ОН.

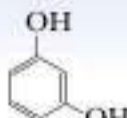
В зависимости от числа функциональных групп фенолы делятся на одноатомные, двухатомные, трёхатомные и др. Приведём примеры.



фенол



гидрохинон



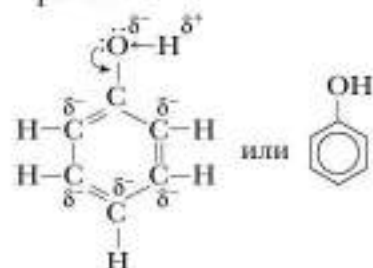
резорцин

Правила IUPAC допускают наряду с международными названиями (например, фенол называется гидроксibenзолом) использовать тривиальные, широко применяемые на практике: фенол, гидрохинон, резорцин и др.

Наиболее известный представитель этого класса соединений — **фенол**. Его формула C_6H_5-OH . Радикал фенола C_6H_5- называется **фенил**.

Фенол был впервые обнаружен в 1834 г. в каменноугольном дёгте, из которого получали светильный газ. Отсюда и его название: по-гречески *phaino* — «освещаю». Фенол известен человеку с начала XIX в. Во второй половине XIX в. он уже использовался в больницах как дезинфицирующее вещество.

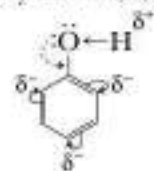
Особенности строения молекулы фенола. Вспомните строение бензола, особенности связей и распределение электронной плотности в бензольном кольце. Если в бензоле один атом водорода заменить на группу $-OH$, получим фенол.



Гидроксильная группа в феноле непосредственно связана с атомом углерода радикала фенила и, в отличие от спиртов, проявляет донорные свойства. Фенил оказывает влияние на гидроксильную группу (поляризация связи $O-H$), что повышает кислотные свойства фенола.

В отличие от радикалов предельных углеводородов, являющихся донорами электронов, в результате p - π -сопряжения бензольное кольцо, точнее **радикал** фенил, обладает особенностью оттягивать к себе электроны, в данном случае — от атома кислорода гидроксильной группы $-OH$. Это приводит к поляризации связи $O-H$, что делает атом водорода более подвижным, а вещество фенол приобретает слабые кислотные свойства.


В свою очередь **гидроксильная группа** оказывает влияние на радикал. Под влиянием функциональной группы $-OH$ в бензольном кольце фенола электронная плотность распределяется неравномерно: частичный отрицательный заряд сосредоточен у атомов углерода, находящихся в 2,4,6-положениях. Это облегчает реакции замещения атомов водорода бензольного кольца именно в указанных положениях. В результате реакций замещения получают 2,4,6-производные фенола.



На примере фенола хорошо прослеживается **взаимное влияние атомов** в молекуле, и в частности влияние функциональной группы и радикала.

! Структура молекул фенола определяет его свойства.

Физические свойства фенола. Фенол — твёрдое, бесцветное, кристаллическое вещество, очень гигроскопичное, с характерным резким запахом. На воздухе фенол окисляется, поэтому его кристаллы приобретают вначале розоватый оттенок, а при длительном хранении темнеют и становятся красноватыми. Он малорастворим в воде при комнатной температуре, но быстро и хорошо растворяется при 60–70 °С. Фенол легкоплавок, его температура плавления 43 °С. Фенол обладает антисептическими (обеззараживающими) свойствами. Токсичен!

 В пробирку нальём 3 мл воды и добавим шпателем несколько кристалликов фенола. Смесь встряхнём. Раствор мутнеет, на дне пробирки остаются кристаллы. Пробирку слегка нагреем (до исчезновения кристаллов). Что вы наблюдаете? Почему раствор стал прозрачным? Затем содержимое пробирки охладим. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.

Водный 5%-й раствор (слабая карболовая кислота, слабее, чем уксусная) не изменяет окраски лакмуса.

! Фенол ядовит! При попадании на кожу он вызывает ожоги, при этом он всасывается через кожу и может вызвать отравление! При работе с фенолом надо соблюдать правила техники безопасности.

В конце XIX в. шотландский врач Д. Листер впервые провёл операцию, используя в качестве антисептика карболовую кислоту. Впоследствии от фенола как антисептика отказались из-за его способности вызывать сильнейшие ожоги тканей. Его вытеснили более эффективные и менее раздражающие кожу производные фенола.

Химические свойства фенола. Наличие в молекуле фенола как гидроксильной группы, так и бензольного кольца в углеводородном радикале фенола обуславливает его химические свойства.

Проблема. Опираясь на знание строения молекулы фенола и взаимного влияния атомов и групп атомов в его молекуле, предскажите возможные реакции, в которые он вступает.

Наличие группы —ОН в молекуле делает некоторые его свойства сложными со свойствами спиртов.

1. Фенол реагирует с щелочными металлами.



В пробирку с расплавленным фенолом поместим небольшой кусочек очищенного и осушенного натрия. Происходит химическая реакция с выделением водорода (поджигаем лучинкой) и образованием фенолята натрия (подобного алкоголятам):



2. Фенол обладает слабыми, но более сильными, чем у одноатомных спиртов, кислотными свойствами. Вследствие этого и в отличие от одноатомных спиртов фенол реагирует, как и многоатомные спирты, со щелочами.

Задание. Напишите уравнение реакции фенола с гидроксидом натрия, укажите её тип и условия протекания.

Экспериментально установили, что фенол — химически активное вещество, в его реакциях участвуют и гидроксильная группа и бензольное кольцо.

Опыты по исследованию химических свойств фенола¹.

При проведении всех опытов с фенолом будьте осторожны! Работы с фенолом возможны только в защитных очках или маске! Попадание фенола на кожу вызывает ожог!

После выполнения опытов содержимое всех пробирок не выливают в раковину, а сливают в специально приготовленную посуду. Пробирки хорошо промывают водой. После окончания работы необходимо тщательно вымыть руки.

Оборудование и реактивы: фенол кристаллический, 3%-й раствор фенола, бромная вода (6 капель брома на 50 мл воды), 10%-й раствор NaOH, 1%-й раствор FeCl₃, растворы лакмуса и фенолфталеина, 5 пробирок, спиртовка, микрошпатель.

Реакции с участием гидроксильной группы

1. В пробирку с помощью пипетки внесём 5 капель 10%-го раствора гидроксида натрия и 1 каплю фенолфталеина, раствор слабо окрасится в малиновый цвет. К раствору щёлочи добавим по каплям (до исчезновения окраски) водный раствор фенола. После добавления каждой капли раствора фенола пробирку с содержимым взбалтываем. Наблюдаем изменения внешнего вида раствора. Образуется фенолят натрия.

¹ Опыты выполняют при наличии в кабинете химии реактивов и оборудования.



2. Полученный раствор фенолята натрия разделим на две части, отлив половину его в другую пробирку. В первую пробирку с фенолятом натрия добавим немного разбавленной соляной кислоты. Что вы наблюдаете? Через содержимое второй пробирки пропустим углекислый газ из аппарата Киппа. Что вы наблюдаете? Запишите уравнения произошедших реакций.

Реакции с участием бензольного кольца

1. В пробирку внесём 1 каплю раствора фенола и добавим по каплям бромную воду до появления белой взвеси, которая затем выпадает в осадок. Составьте уравнение реакции. Эта реакция служит для обнаружения (идентификации) фенола.

2. В пробирку внесём каплю раствора фенола и 5 капель воды. Добавим к содержимому пробирки 1–2 капли раствора хлорида железа(III). Наблюдаем изменение цвета раствора. Каков он? (Уравнение этой реакции писать не надо, в результате неё образуется сложное комплексное соединение.) Данная реакция фенола с раствором FeCl_3 является **качественной реакцией на фенол**.

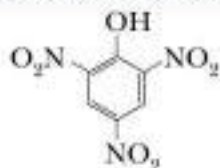
3. Вы наблюдали реакцию фенола с *бромной водой*. Признаком её было образование белого осадка трибромфенола, его формула $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{—OH}$, которая доказана экспериментально (см. структурную формулу на рис. 40). Три атома водорода в бензольном кольце замещаются на атомы брома.

Задание. Запишите уравнение реакции брома с бензолом.

Бензол с бромной водой не реагирует, а с бромом взаимодействует лишь при наличии катализатора (железные опилки), причём бром замещает в бензольном ядре только один атом водорода.

Проблема. Реакция брома с фенолом протекает с большей лёгкостью, чем с бензолом, и при этом замещаются в бензольном кольце три атома водорода, а не один, как у бензола. Почему? Постарайтесь решить эту проблему самостоятельно!

4. В реакцию с фенолом могут вступать не только галогены. Легко протекает реакция фенола с концентрированной азотной кислотой, где основным продуктом является 2,4,6-тринитрофенол, называемый **пикриновой кислотой**, которая служит основой производства взрывчатых веществ и красителей.



пикриновая кислота



На примере фенола вы наглядно убедились в реальности учения о взаимном влиянии атомов в молекулах, разработанного А.М. Бутлеровым и его учеником В.В. Марковниковым.

Фенол – активное вещество, химические свойства которого обусловлены как функциональной группой –ОН, так и бензольным кольцом радикала фенила, которые взаимно влияют друг на друга.

Итак, для фенола характерны *реакции замещения* (см. рис. 40).

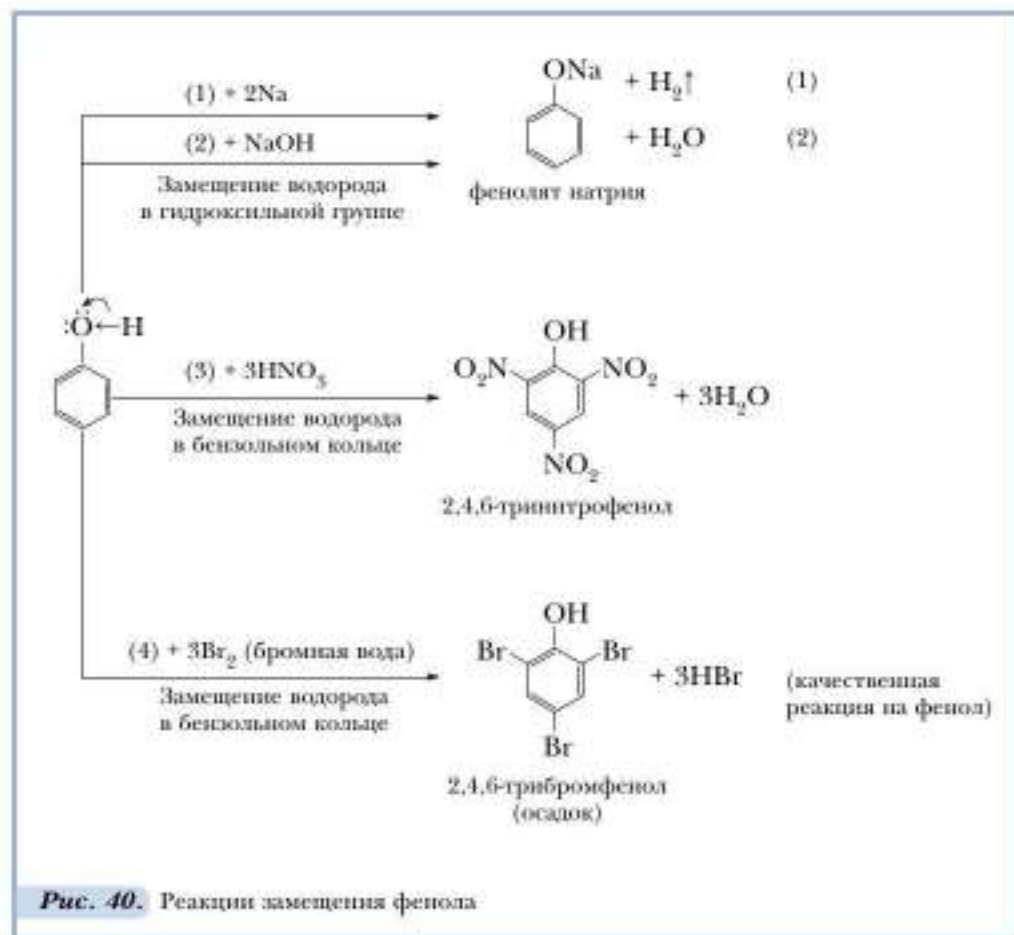


Рис. 40. Реакции замещения фенола

Обобщим наши наблюдения и знания о химических свойствах фенола в таблице 10.

Таблица 10. Сравнение химических свойств фенола, бензола и спиртов

Свойства	Бензол	Фенол	Спирты (одноатомные)
1. Реакции —ОН: а) с щелочными металлами б) с щелочами	Нет группы —ОН — —	$2C_6H_5-OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5-ONa + H_2 \uparrow$ $C_6H_5-OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$	$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">—</p>
2. Реакции бензольного кольца: а) с бромом	$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$ $C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ (конц.)}} C_6H_5NO_2 + H_2O$ <p style="text-align: center;">нитробензол</p>	$C_6H_5-OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3-OH \downarrow + 3HBr$ $C_6H_5-OH + 3HONO_2 \text{ (конц.)} \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3-OH + 3H_2O$ <p style="text-align: center;">пикриновая кислота</p>	<p>Нет бензольного кольца, реакция не характерна, но возможна</p> $C_2H_5-OH + HNO_3 \rightleftharpoons C_2H_5-ONO_2 + H_2O$ <p style="text-align: center;">этилнитрат (парфюмерное ядро)</p>
б) с азотной кислотой			
в) с хлоридом железа (III)	—	<p>Продукт — фенолят железа (III) темно-фиолетового цвета — <i>качественная реакция на фенолы</i></p>	—

Получение и применение фенолов. Фенолы выделяют из каменноугольной смолы, из продуктов переработки бурого угля, торфа и древесины. Их получают синтезом из бензола и его производных, которые образуются при крекинге нефти. Фенол чрезвычайно *опасен для животных и растений*. Поэтому при производстве и использовании фенола особое внимание уделяют экологическим проблемам, связанным с защитой природы от промышленных отходов, содержащих фенол.

Фенол в больших количествах применяется для производства красителей, фенолоформальдегидных пластмасс, лекарственных веществ.

Из двухатомных фенолов в медицине применяют **резорцин** как антисептик и вещество для некоторых клинических анализов, а **гидрохинон** и другие двухатомные фенолы используют при обработке фотоматериалов в качестве проявителей. В медицине для дезинфекции помещений и мебели применяют **лизол**, в состав которого входят разные фенолы.

Некоторые неопасные для человека фенолы и их производные используют как **антиоксиданты** — вещества, предотвращающие порчу пищевых продуктов при их долгом или неправильном хранении (жиров, масел, пищевых концентратов и др.). Антиоксиданты добавляют в некоторые пищевые приправы и продукты.

Выводы

1. Фенолы — производные ароматических углеводородов (прежде всего бензола), в молекулах которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно соединены с атомами углерода ароматического (бензольного) кольца. Простейший и важнейший представитель — фенол.
2. Фенол ядовит! Это — твёрдое, бесцветное, гигроскопическое кристаллическое вещество с резким запахом. Его химические свойства обусловлены как функциональной группой —ОН, так и углеводородным ароматическим радикалом — фенилом (C_6H_5-). На свойствах фенола сказывается взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного ядра: в отличие от спиртов он способен взаимодействовать как слабая кислота со щелочами, а в отличие от бензола в реакциях замещения атомов водорода бензольного кольца фенол образует 2,4,6-производные (трибромфенол, тринитрофенол и др.).
3. Фенолы находят широкое применение в медицине как антисептические и дезинфицирующие средства, в пищевой промышленности как антиоксиданты, в химическом производстве как сырьё для производства пластмасс, лекарств и других продуктов.

Основные понятия

Фенолы • Радикал фенил • Строение молекулы фенола • Взаимное влияние радикала и функциональной группы • Особенности проявления химических свойств • Антиоксиданты • Качественная реакция на фенол

Вопросы и задания

1. Какие соединения называются фенолами и в чём их отличие от ароматических спиртов?
2. Напишите структурную формулу фенола и объясните причину смещения электронной плотности в молекуле.
3. При нитровании 0,5 моль фенола было получено 100 г тринитрофенола. Определите его практический выход (%) от теоретически возможного.
4. Для метанола и фенола характерна реакция
 - а) с натрием
 - б) гидроксидом натрия
 - в) хлоридом железа
 - г) бромной водой
5. Верны ли следующие суждения о фенолах?
 - А. Фенолы используются как сырьё для производства пластмасс, лекарств.
 - Б. Фенол – это яд! Он чрезвычайно опасен для растений, животных и человека.
 - 1) верно только А
 - 2) верно только Б
 - 3) верны оба суждения
 - 4) оба суждения неверны
6. Чем обусловлены кислотные свойства фенола и почему они выражены сильнее, чем у спиртов? Докажите ваше мнение.
7. Вычислите массу и количество вещества фенолята натрия, образующегося при взаимодействии 4,7 г фенола и 50 г 10%-го раствора гидроксида натрия.
8. Используя дополнительную литературу и другие источники информации (Интернет), подготовьте электронную презентацию о воздействии фенола и его производных на окружающую среду.

Глава 9. Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры

Альдегиды и кетоны также относятся к кислородсодержащим соединениям. Они являются карбонильными производными углеводов, или карбонильными соединениями, так как в составе своей функциональной группы содержат **карбонильную группу** $>C=O$.

Гомологические ряды альдегидов и кетонов имеют одинаковую формулу $C_nH_{2n}O$.

Общая формула альдегидов $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$, кетонов $R-C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \\ || \\ O \end{matrix} R$. Известный вам представитель альдегидов – *формальдегид*, а кетонов – *ацетон*.

§24

Классификация, номенклатура и особенности строения альдегидов

? С какими альдегидами вам приходилось встречаться в жизни? Продуктом какой уже знакомой вам реакции является формальдегид, или ацетальдегид? Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

Ознакомимся более подробно с карбонильными соединениями – альдегидами.

Альдегиды широко распространены в природе. Запах многих из них ассоциируется у нас с плодами и продуктами, из которых они были выделены. Альдегиды, содержащиеся в плодах лимонов, апельсинов, миндаля и др., придают им приятный запах и вкус. Так, например, альдегид ванилин содержится в ванили, коричный альдегид — в корице, альдегид цитраль — в лимонном масле. Человек давно использует лечебные свойства некоторых альдегидов. Например, альдегид пиродоксаль является одной из форм витамина B_6 .

! **Альдегиды** — класс органических соединений, содержащих альдегидную группу $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$.

Например: $CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$, $CH_3-CH_2-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$

Общая структурная формула альдегидов $R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$, где группа $-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$

называется **альдегидной** и является функциональной для альдегидов.

Согласно правилам номенклатуры IUPAC названия альдегидов образуются путём добавления суффикса *-аль* к названию соответствующего углеводорода.

По характеру углеводородного радикала альдегиды можно разделить на три группы.

Предельные	Непредельные	Ароматические
$CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ этаналь (уксусный альдегид)	$CH_2=CH-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ пропаналь (акролеин)	$C_6H_5-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ или  бензальдегид (бензойный альдегид)

Рассмотрим *предельные альдегиды*.

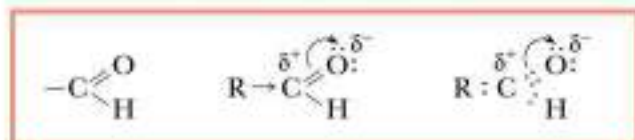
Общая формула **гомологического ряда предельных альдегидов** $C_nH_{2n+1}CHO$. В гомологическом ряду (табл. 11) по мере удлинения углеродной цепи наблюдаются закономерные изменения физических свойств альдегидов.

Таблица 11. Гомологический ряд предельных альдегидов

Молекулярная формула	Структурная формула	Названия	Температура кипения, °C	Растворимость, г/100 г воды
CH_2O	$H-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Метаналь. Формальдегид. Муравьиный альдегид	-21,2	Растворим
C_2H_4O	$CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Этаналь. Ацетальдегид. Уксусный альдегид	+20,2	Растворим
C_3H_6O	$C_2H_5-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Пропаналь. Пропионовый альдегид	+48,8	16
C_4H_8O	$C_3H_7-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Бутаналь. Масляный альдегид	+73,0	4
$C_5H_{10}O$	$C_4H_9-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Пентаналь. Валериановый альдегид	+103,0	Малорастворим

Формальдегид — газ, **ацетальдегид** — летучая жидкость, последующие члены ряда — жидкости, высшие гомологи — твёрдые вещества. Первые члены гомологического ряда хорошо растворимы в воде, поскольку они способны образовывать водородные связи с молекулами воды. Между молекулами альдегидов практически не образуются водородные связи, но имеют место диполь-дипольные взаимодействия и, как следствие, альдегиды имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие им спирты. Многие из альдегидов имеют резкий запах, некоторые — приятный запах.

Особенности электронного строения альдегидов. Они обусловлены наличием в их молекулах альдегидной группы.

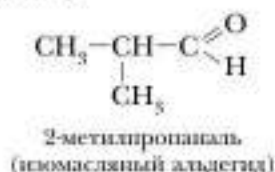


В альдегидной группе между атомами углерода и кислорода имеются две связи, одна из них σ -, другая — π -связь, подобная той, которая образуется между атомами углерода в этиленовых углеводородах или алкенах (рис. 41).

Атом кислорода, как более электроотрицательный, вызывает смещение электронной плотности к себе, на нём накапливается частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода альдегидной группы образуется частичный положительный заряд. Следовательно, двойная связь в группе $>C=O$ полярна и способна по месту разрыва присоединять другие полярные молекулы.

Атом углерода в альдегидной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три орбитали атома углерода альдегидной группы, например в молекуле уксусного альдегида, затрачиваются на образование σ -связей с атомом углерода радикала и атомом водорода функциональной группы, которые, как и в молекуле этилена, находятся в одной плоскости под углом примерно 120° . Оставшаяся орбиталь негибридизованного p -электрона атома углерода расположена перпендикулярно плоскости σ -связи. Атом кислорода одной p -орбиталью связан с атомом углерода альдегидной группы, а другой p -орбиталью, расположенной перпендикулярно первой, образует с негибридизованной p -орбиталью углерода вторую π -связь.

Альдегидам присуща изомерия. Она обусловлена строением углеводородных радикалов, различным положением заместителей в углеродной цепи и относительно друг друга. Например:



Важнейшими представителями альдегидов являются *формальдегид* и *ацетальдегид*.

Формальдегид – альдегид муравьиной кислоты (от лат. *formica* – «муравей»). Это – газ с резким запахом, единственный газообразный представитель альдегидов. Он вызывает раздражение слизистых оболочек и оказывает сильное действие на центральную нервную систему. **Формальдегид опасен для здоровья!** В воде хорошо растворим. Обычно он используется в виде водного раствора, который называют формалином. В нём содержится около 30 % формальдегида.

Формалин используется для дезинфекции помещений, морских судов, складов, хирургических инструментов, для хранения анатомических препаратов. В сельском хозяйстве его применяют для протравливания семян. Формальдегид широко применяется в кожевенной промышленности как дубильное вещество, делающее кожи более твёрдыми.

Большое количество формальдегида используется в производстве пластмасс – *фенолоформальдегидных*, получаемых реакцией поликонденсации, и *полиформальдегидных*, являющихся продуктом реакции полимеризации. Фенолоформальдегидные пластмассы широко применяют в электротехнике (выключатели, розетки и др.). На основе фенолоформальдегидных смол готовят клеи, лаки, эмали, краски, политуры. Из полиформальдегида изготавливают литые и плёночные изделия.

Ацетальдегид является альдегидом уксусной кислоты (от лат. *acetum* – «уксус»). Поэтому его ещё называют уксусным альдегидом. Это – легкокипящая жидкость с резким запахом зелёной листвы, хорошо растворим в воде. **Очень токсичен!** Он гораздо активнее, чем этанол, по отношению к широкому спектру веществ, участвующих в биохимических реакциях, протекающих в организме человека. Ацетальдегид способен соединяться с белками и другими органическими соединениями, подавляет дыхательные процессы в клетках.

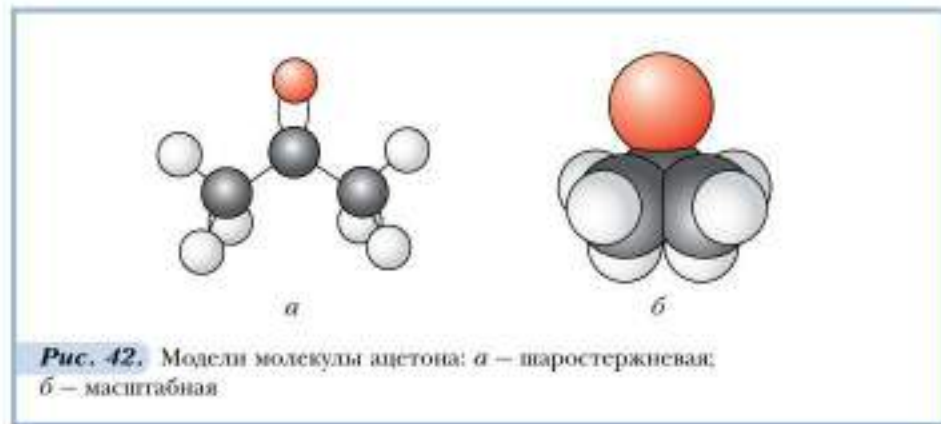
Ацетальдегид используется для производства уксусной кислоты, а также для других органических синтезов.

Ацетальдегид и его производные идут на изготовление некоторых лекарств. Например, продуктом реакции хлорирования уксусного альдегида является *хлораль* (трихлоруксусный альдегид). Это вещество входит в состав некоторых анальгетиков (обезболивающих средств). Но в основном

его применение связано с получением *инсектицидов* (средств для борьбы с насекомыми) и *хлороформа* – анестезирующего вещества.

К карбонильным соединениям относятся также **кетоны**, содержащие в качестве функциональной группы >C=O . Общая формула кетонов $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$.

Важным представителем кетонов является хорошо известный **ацетон** (диметилкетон, или пропанон). Ацетон – бесцветная жидкость с характерным запахом, незаменимый растворитель лаков, красок, жиров и др. Его формула $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$. Строение его молекулы рассмотрите на моделях (рис. 42).



Основные понятия

Альдегиды • Карбонильная группа • Альдегидная группа • Гомологический ряд предельных альдегидов • Строение молекул альдегидов • Формальдегид • Ацетальдегид

Вопросы и задания

1. Составьте структурные формулы бутанала и его изомеров.
2. На примере двух гомологов предельных альдегидов покажите, в чём проявляется взаимное влияние атомов в молекуле.
3. Вычислите массовую долю каждого из химических элементов в молекуле пропанала.
4. Напишите структурные формулы: а) 2,3-диметилбутанала, б) 2,4-диметилпентанала. Составьте электронную формулу пропанала.
5. Как объяснить хорошую растворимость в воде первых гомологов ряда предельных альдегидов? Дайте аргументированный ответ.

- ? От чего зависят химические свойства веществ?
 В каких условиях проявляются химические свойства веществ?
 Какие химические свойства можно предположить у альдегидов?

Химические свойства альдегидов обусловлены их строением, и прежде всего их наиболее реакционноспособными химическими связями атомов функциональной группы.

Проблема. Опираясь на свои знания о строении альдегидов, предскажите возможные для них типы химических реакций.

Химические свойства проявляются в химических реакциях. Альдегиды вступают в реакции разного типа. Но прежде всего это реакции, обусловленные *наличием альдегидной группы*. Химические свойства альдегидов могут также зависеть от *наличия углеводородного радикала*, который испытывает определённое влияние функциональной группы.

Рассмотрим наиболее типичные реакции альдегидов.

1. Реакции окисления

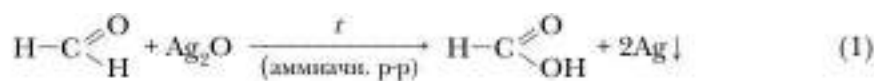
Для альдегидов характерны реакции окисления по месту химической связи C—H альдегидной группы, причём альдегиды окисляются легче, чем спирты. Схема реакции окисления:



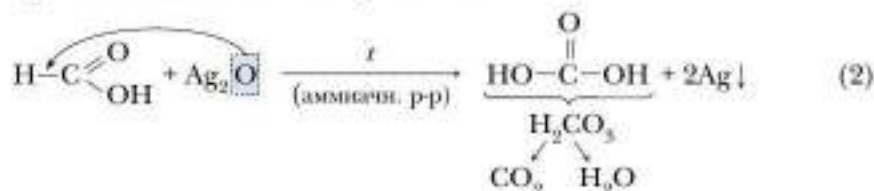
В качестве окислителей можно использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 . Окислять альдегиды могут даже слабые окислители — оксиды и гидроксиды тяжёлых металлов (меди, серебра и др.).



1. Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»). В чистую пробирку внесите 5 капель раствора формальдегида. Прибавьте к ним 5 капель аммиачного раствора оксида серебра и слегка нагрейте на спиртовке (соблюдая правила нагревания жидкостей). Что наблюдаете? При появлении признаков реакции нагревание прекратите. Содержимое пробирки слейте в специальную ёмкость, пробирки с «зеркалом» положите в специальном месте, указанном учителем (остатки серебра пойдут на переработку). **Реакция «серебряного зеркала» является качественной реакцией на альдегиды.** Запишем уравнение реакции:



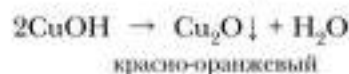
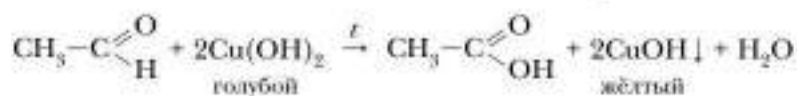
при дальнейшем течении реакции:



В этой реакции формальдегид окисляется до угольной кислоты, а оксид серебра (I) восстанавливается до чистого металла – серебра.

Реакция «серебряного зеркала» требует соблюдения особых условий: очень чистые пробирки и выдержанная концентрация необходимых растворов. Только в этом случае на стенках пробирки образуется зеркальный налёт.

2. Реакция ацетальдегида с гидроксидом меди (II). В чистую пробирку прилейте к раствору сульфата меди (II) около 1 мл раствора гидроксида натрия (щёлочь должна быть в избытке). Что наблюдаете? Образовался нерастворимый осадок гидроксида меди (II) голубого цвета. К нему прибавьте 0,5 мл раствора ацетальдегида, пробирку взбалтывайте до образования светло-синего раствора. Смесь слабо нагрейте. Как изменяется окраска смеси? Вначале можно заметить образование жёлтого осадка гидроксида меди (I) CuOH , который затем окисляется и превращается в красно-оранжевый осадок. Это оксид меди (I) Cu_2O .



Эта реакция используется в медицинских биохимических лабораториях для обнаружения альдегидов при анализах на сахар в крови и моче.

Качественной реакцией на альдегиды, которая более проста в исполнении, чем реакция «серебряного зеркала», является их взаимодействие с фуксинсернистой кислотой.



Качественная реакция на альдегиды¹

Налейте в пробирку 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и прибавьте 3 капли раствора формальдегида. Что наблюдаете? Постепенно жидкость приобретает розовый цвет. Это качественная реакция на альдегиды, с помощью которой они легко распознаются среди других веществ.

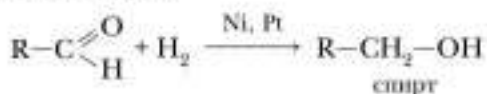
2. Реакции присоединения



Какие реакции называются реакциями присоединения? Приведите пример такой реакции.

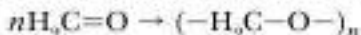
А. Реакция гидрирования

Присоединение водорода происходит за счёт разрыва π -связи между атомом кислорода и атомом углерода. Эта *реакция восстановления* идёт в присутствии катализатора, в результате альдегид превращается в спирт. Схема реакции:



Б. Реакция полимеризации

Альдегиды вступают в реакцию полимеризации за счёт двойной связи в группе $>\text{C}=\text{O}$. При длительном хранении формалина заметно образование белого осадка полимера формальдегида — **параформа**:



где n — степень полимеризации. У параформа она небольшая: $n = 8-10$.

В присутствии катализатора муравьиный альдегид может образовывать полимер со степенью полимеризации до 1000, продуктом этой реакции является **полиформальдегид**.

3. Реакции поликонденсации



К какому типу реакций относится реакция поликонденсации? Приведите пример.

Некоторые альдегиды, например формальдегид, могут вступать в *реакцию поликонденсации за счёт активной связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильной группе* с фенолом или мочевиной (карбамидом). При этом образуются высоко-

¹ Опыт проводится при наличии в кабинете химии соответствующего реактива — раствора фуксинсернистой кислоты (*реактив Шиффа*).

комолекулярные соединения — **фенолоформальдегидные смолы**. Побочным продуктом реакции является вода. Строение фенолоформальдегидной смолы подробно рассматривается в § 42.

Химические реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные (полимеры) и как побочный продукт — новые низкомолекулярные вещества (вода), называются *реакциями поликонденсации*.

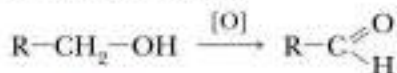
Получение альдегидов. Вам уже известно, что альдегиды находят широкое применение в жизни человека.

? Приведите примеры применения известных вам альдегидов. Что собой представляет формалин?

Наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид. Они являются сырьём для получения материалов, необходимых современному человеку, поэтому важно знать, как их получают.

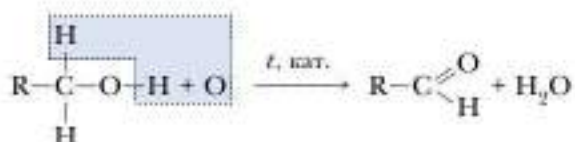
Задание. Предложите возможные способы получения формальдегида и ацетальдегида и дайте им обоснование.

Общим способом получения всех альдегидов является **окисление спиртов**. Схема реакции:

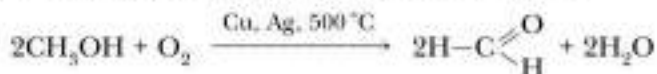


Задание. Вспомните лабораторный опыт окисления этилового спирта с помощью медной проволоки. Запишите уравнение этой реакции.

Рассмотрим её схему:

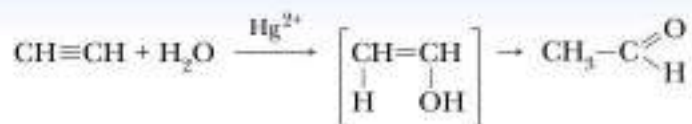


В промышленных условиях **формальдегид** получают, пропуская через реактор смесь паров метанола с воздухом над поверхностью раскалённой медной или серебряной сетки (катализатора).





Долгое время **ацетальдегид** получали в промышленности **гидратацией ацетилена (реакция Кучерова)**. Эта реакция синтеза была открыта в 1881 г. русским учёным М.Г. Кучеровым.



Реакция идёт в несколько стадий. Сначала происходит гидратация ацетилена по месту одной π -связи в ацетиле в присутствии солей ртути. В результате образуется непредельный виниловый спирт (промежуточный продукт реакции).

Виниловый спирт неустойчив, поэтому он легко переходит в уксусный альдегид.

Однако получение ацетальдегида этим способом имеет существенный недостаток из-за использования в качестве катализаторов ядовитых соединений ртути, вредных для здоровья работников, а также из-за использования дорогостоящего карбида с целью получения ацетилена.

В настоящее время разработан и внедрён более эффективный способ получения ацетальдегида **каталитическим окислением этилена**, которое осуществляется кислородом в присутствии катализаторов – хлоридов палладия и меди ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$).

Этот процесс можно представить схемой:



Данный способ получения уксусного альдегида менее вреден для здоровья, а сырьё (этилен) более доступно и дешевле, чем ацетилен.

Особенности строения молекул и свойств альдегидов. Таким образом, альдегиды в отличие от кетонов обладают рядом особенностей.

1. Химические свойства альдегидов определяются прежде всего их функциональной альдегидной группой.

2. Для альдегидов характерны **окислительно-восстановительные реакции**. При реакциях окисления они легко окисляются до карбоновых кислот, при реакциях восстановления образуются спирты.

3. Наличие в карбонильной группе $>\text{C}=\text{O}$ двойной связи обуславливает **реакции присоединения, реакции полимеризации и поликонденсации**, имеющие огромное значение для получения пластмасс.

4. Для обнаружения альдегидов служат реакции с аммиачным раствором оксида серебра(I) и гидроксидом меди(II), а также с фуксинсернистой кислотой. Они являются *качественными реакциями* на альдегиды.

Выводы

1. Альдегиды и кетоны – кислородсодержащие соединения, имеющие функциональную карбонильную группу $>C=O$.

2. Альдегиды – это производные углеводородов, в молекулах которых карбонильная группа связана как с углеводородным радикалом, так и с атомом водорода. Их функциональной

группой является альдегидная группа $-C \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$. Названия альде-

гидов образуются прибавлением суффикса *-аль*.

3. Представителями альдегидов являются формальдегид (метаналь) и уксусный альдегид (этаналь), представителем кетонов – ацетон (пропанон).

4. Свойства альдегидов обусловлены их строением. Физические свойства зависят от углеводородного радикала и изомерии. Важнейшие химические свойства альдегидов обусловлены функциональной группой. Для альдегидов характерны реакции: окисления, присоединения, замещения, а также полимеризации и поликонденсации.

5. Качественными реакциями на альдегиды являются: реакция «серебряного зеркала», реакция с $Cu(OH)_2$ и реакция с фуксинсернистой кислотой.

6. Альдегиды широко применяются в качестве растворителей и как сырьё для производства пластмасс, лаков и продукции фармацевтической промышленности. Получают альдегиды окислением спиртов из непредельных углеводородов, а поликонденсацией формальдегида получают фенолоформальдегидные пластмассы.

Основные понятия

Основные типы реакций альдегидов: окисления, присоединения, поликонденсации • Фенолоформальдегидные смолы (фенопласты) • Качественные реакции на альдегиды • Окисление спиртов • Реакция Кучерова • Каталитическое окисление этилена

Вопросы и задания

1. Почему альдегидная группа определяет основные химические свойства альдегидов? Дайте обоснованный ответ. Приведите примеры реакций.
2. Какие реакции характерны для альдегидов? Приведите примеры этих реакций, укажите условия их протекания.
3. Какие реактивы используются и какие реакции лежат в основе обнаружения альдегидов? Запишите их уравнения. Укажите условия химических реакций.
4. Какова масса ацетальдегида, полученного из $44,8 \text{ м}^3$ ацетилен (н. у.), если его практический выход составляет 80 %?
5. Назовите основные области применения формальдегида и ацетальдегида и отразите их в виде схемы.
6. В чём заключается общий способ получения альдегидов? Составьте схему этого процесса и дайте к ней пояснения. Обсудите схему с товарищем.
7. Вычислите массу формальдегида (н. у.), который необходимо растворить в воде, чтобы получить 1 л раствора формальдегида с плотностью 1,11 г/мл, или 36%-й раствор формальдегида.
8. Как можно различить растворы глицерина и формальдегида с помощью одного реактива? Представьте проект решения этой экспериментальной задачи.

§ 26

Карбоновые кислоты

- ? Какие одноосновные карбоновые кислоты вам известны? Каково их распространение в природе? Наличие каких химических свойств можно ожидать у одноосновных карбоновых кислот?

Функциональная группа карбоновых кислот – **карбоксильная группа**

– $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$, которая является их главным признаком и определяет их химические свойства. Карбоксильная группа может быть рассмотрена как комбинация двух ранее изученных функциональных групп – карбонильной $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксильной $-\text{OH}$.

! Органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединённых с углеводородным радикалом, называют **карбоновыми кислотами**.

Карбоновых кислот много, они давно известны человечеству. Однако большая их часть присутствует в различных природных источниках в очень небольших количествах. Поэтому многие из них были изучены относительно недавно благодаря использованию новых методов, например метода газожидкостной хроматографии. Так, в 70-х гг. XX в. было известно около 170 карбоновых кислот, а в настоящее время — более 300.

Невозможно и не нужно знать все карбоновые кислоты, но, чтобы представить их многообразие, обратимся к их классификации.

Классификация карбоновых кислот

Классификация карбоновых кислот строится по двум признакам: 1) по природе углеводородного радикала; 2) по количеству карбоксильных групп в молекуле кислоты (основности).

1. По природе углеводородного радикала



2. По количеству карбоксильных групп (основности)



Наиболее простыми и хорошо изученными из кислот являются *одноосновные предельные насыщенные карбоновые кислоты*.

Одноосновные насыщенные карбоновые кислоты

Состав, номенклатура и распространение в природе. Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот $R-COOH$.

По систематической номенклатуре названия этой группы кислот образуются из названий предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов с добавлением суффикса и окончания *-овая* и слова *кислота*. Например: метановая кислота, этановая кислота и т. д. (табл. 12).

Таблица 12. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот нормального строения

Формула	Названия	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
H-COOH	Метановая (муравьиная)	1,220	100,7
CH ₃ -COOH	Этановая (уксусная)	1,049	118,1
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропановая (пропионовая)	0,992	141,4
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Бутановая (масляная)	0,964	163,5
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Пentanовая (валериановая)	0,939	186,4
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Гексановая (капроновая)	0,929	205,3
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	Гептановая (энантовая)	0,910	222,0
Общая формула $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$, или $R-COOH$			

Однако для первых членов гомологического ряда, который начинает метановая (муравьиная) кислота, более употребляемыми являются их тривиальные (исторические) названия: муравьиная, уксусная, валериановая кислоты и др. Эти названия кислот указывают на природные источники, из которых они были впервые выделены. Как правило, это растения или животные.

Благодаря природному происхождению карбоновые кислоты имеют огромное значение в метаболизме всех растительных и животных организмов. Например, валериановая кислота содержится в корне всем известного растения валерианы. Многие кислоты впервые были выделены из продуктов живот-

ного происхождения. Так, в козьем молоке содержится от 7 до 14 % кислот. Названия каприновой $C_9H_{19}COOH$ и каприловой $C_7H_{15}COOH$ кислот происходят от латинского слова *Capra*, что означает «коза».

Задание. Проанализируйте содержание таблицы 12. Какие закономерности изменения физических свойств вы обнаружили? Сравните плотность и температуру кипения одноосновных карбоновых кислот и сделайте заключение о влиянии радикала на их физические свойства.

Физические свойства. В целом в ряду гомологов одноосновных карбоновых кислот с увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость в воде и плотность, возрастает температура кипения. Первые три члена гомологического ряда – *жидкости*, имеющие резкий запах, хорошо растворимые в воде. Начиная с масляной кислоты, это также *жидкости*, обладающие резким неприятным запахом, но плохо растворимые в воде. Высшие кислоты с числом атомов углерода 10 и более – *твёрдые вещества*, без запаха, нерастворимые в воде.

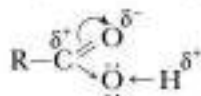


Рассмотрите образцы и ознакомьтесь с агрегатным состоянием и с запахами выданных вам муравьиной, уксусной и стеариновой кислот. (Вспомните, как правильно определять запах веществ!)

Особенности строения карбоновых кислот. В карбонильной, как и в гидроксильной группе все связи полярны.

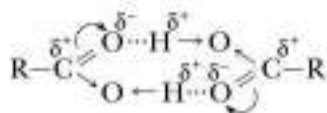
Проблема. Почему соединения с группой $-COOH$ относятся к кислотам? Ваши гипотезы и доказательства.

В карбонильной группе электронная плотность смещена от атома углерода к атому кислорода, поэтому на карбонильном атоме углерода возникает частичный положительный заряд, атом углерода притягивает к себе неподелённую пару электронов атома кислорода гидроксильной группы, обеспечивая устойчивость карбоксилат-аниона $RCOO^-$. В свою очередь атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность связи $O-H$. В результате атом водорода приобретает повышенную подвижность, что существенно упрощает его отрыв в виде протона:



Усиление поляризации связи в гидроксильной группе кислот определяет их способность к образованию более прочных, чем у спиртов, водородных

связей. Экспериментально установлено, что кислоты состоят из **димеров** — удвоенных молекул, образованных водородными связями:



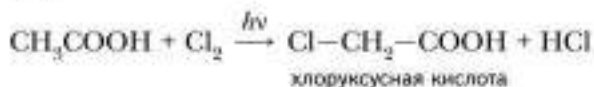
Было обнаружено, что даже в пара́х уксусной кислоты содержится смесь единичных молекул и димеров, а пара́и муравьиной кислоты образованы исключительно димерами. Энергия каждой водородной связи в димерах составляет около 7 кДж/моль. Следовательно, относительно высокая температура кипения, а также растворимость в воде первых гомологов карбоновых кислот объясняются их способностью к образованию водородных связей.

Химические свойства. Химические свойства карбоновых кислот обусловлены в первую очередь особенностями строения их молекул и функциональных групп. Карбоновые кислоты обладают химическими свойствами, характерными для растворов неорганических кислот, т. е. *взаимодействуют с металлами, их оксидами, гидроксидами и слабыми солями более слабых кислот*. Рассмотрим наиболее характерные свойства карбоновых кислот (табл. 13).

Задание. Запишите ионное уравнение реакции уксусной кислоты с гидрокарбонатом натрия. Как это вещество называют в быту? Что вам известно о практическом применении этой реакции?

Специфическое свойство предельных карбоновых кислот может проявляться за счёт радикала, например **реакция галогенирования** (хлорирования).

Суть реакции галогенирования кислот состоит в замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале на атомы галогена (хлора):

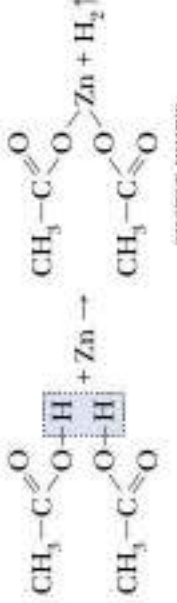


Если в реакционной среде концентрация галогена достаточно высока, реакция галогенирования может продолжаться с замещением второго и третьего атомов водорода. Конечным продуктом хлорирования является **трихлоруксусная кислота**.

Экспериментальные данные подтвердили, что степень диссоциации хлоруксусной кислоты в 88 раз, а трихлоруксусной в 6800 раз выше, чем уксусной.

Задание. Какова причина такого различия в силе кислот? Дайте объяснения.

Таблица 13. Химические свойства карбоновых кислот

Свойство	Уравнение реакции	Примечание
1. Диссоциация в воде	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$	<p>Благодаря наличию в водных растворах кислот иона H^+ эти растворы имеют кислый вкус, изменяют окраску индикаторов и проводят электрический ток. <i>В водном растворе карбоновые кислоты – слабые электролиты.</i></p> <p>С увеличением углеводородного радикала снижается степень диссоциации и сила кислот в разбавленных растворах</p>
2. Взаимодействие с металлами	$2\text{CH}_3\text{COOH}^{+1} + \text{Zn}^0 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}^{+2} + \text{H}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">ацетат цинка</p> 	<p>Карбоновые кислоты обладают химическими свойствами, характерными для растворов неорганических кислот.</p> <p>Карбоновые кислоты реагируют с активными и среднеактивными металлами с образованием солей</p> <p>Реакции карбоновых кислот с металлами относятся к <i>окислительно-восстановительным</i></p>
3. Взаимодействие с оксидами металлов	$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CuO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ <p style="text-align: center;">ацетат меди(II)</p> $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CuO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Cu}^{2+}$	<p>Эти реакции относятся к реакциям <i>обмена</i>. Образуются соль и вода</p>

Получение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты в промышленности получают окислением предельных углеводородов, спиртов и альдегидов.

В лаборатории уксусную кислоту получают путём нагревания ацетата натрия и раствора серной кислоты (рис. 43).



Рис. 43. Прибор для получения уксусной кислоты

Задание. Рассмотрите рисунок 43. Какие вещества являются исходными для получения уксусной кислоты? Как связано со свойствами исходных веществ и продуктов реакции устройство прибора? Какие правила техники безопасности следует соблюдать при проведении этого опыта? Составьте уравнение реакции получения уксусной кислоты.

Отдельные представители одноосновных предельных карбоновых кислот. Мыла

? Проанализируйте состав муравьиной кислоты (табл. 12). Какие особенности её строения должны существенно сказываться на химических свойствах этого соединения?

Что вам известно о применении карбоновых кислот в быту?

Муравьиная кислота (рис. 44, а) — едкая летучая жидкость с резким неприятным запахом, при попадании на кожу вызывает ожоги. С водой смешивается в любых соотношениях, однако водный раствор данной кислоты является весьма слабым электролитом. Почему?

В старину раздражающее действие муравьиной кислоты использовали для лечения ревматизма и подагры. В современной медицине, а также в домашних условиях её применяют для растираний при ревматизме в виде 1%-го спиртового раствора, который называют муравьиным спиртом (когда-то для его получения муравьёв наставляли на спирту), но чаще используют специальные медицинские препараты и процедуры.

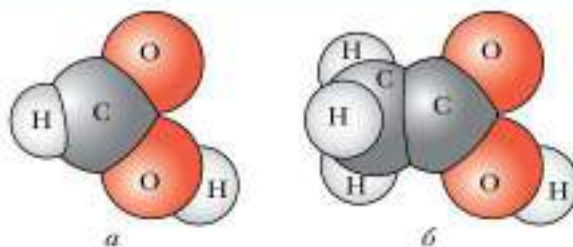
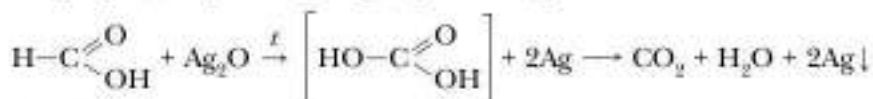


Рис. 44. Масштабные модели молекул кислот: а – муравьиной; б – уксусной

Обратите внимание на состав и строение муравьиной кислоты $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$,

в молекуле которой можно «увидеть» в единстве две функциональные группы: альдегидную и карбоксильную. Эта особенность строения определяет *двойственность её химических свойств*, т. е. позволяет рассматривать её и как кислоту, и как альдегид.

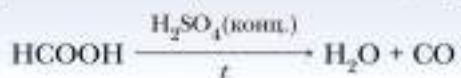
Подобно альдегидам, муравьиная кислота является сильным восстановителем. Например, она восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра (I) – реакция «серебряного зеркала»:



Карбоксильная группа определяет свойства кислот, типичные для представителей данного гомологического ряда.

Задание. Запишите уравнения реакций, характеризующих кислотные свойства муравьиной кислоты. Определите типы реакций.

При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота разлагается с образованием оксида углерода (II) и воды:

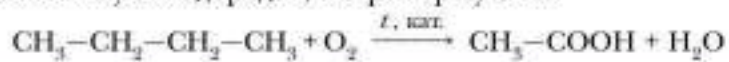


Муравьиная кислота широко применяется для получения сложных эфиров, используемых в парфюмерии, в кожевенном деле (дубление кож), текстильной промышленности (как протрава при крашении), в качестве растворителя и консерванта.

Уксусная кислота (рис. 44, б) в виде водных растворов известна человеку с доисторических времён. Концентрированную кислоту путём перегонки

виного и древесного уксуса в 1537 г. впервые получил известный естествоиспытатель Парацельс. При охлаждении ниже 17 °С чистая кислота превращается в бесцветную кристаллическую массу, похожую на лёд (ледяная уксусная кислота). При комнатной температуре это бесцветная прозрачная жидкость.

По объёму производства и широте применения уксусная кислота занимает ведущее место среди прочих органических кислот. В настоящее время основным способом её промышленного получения является каталитическое окисление углеводородов, например бутана:



Уксусная кислота образуется при брожении на воздухе спиртосодержащих жидкостей (виноградного вина). Под действием фермента бактерий («уксусного грибка») происходит окисление спирта.

Водный раствор (70–80 %) кислоты называется **уксусной эссенцией**, а 3–9%-й водный раствор — **столовым уксусом**. Эссенция нередко используется для получения уксуса в домашних условиях путём разведения. Следует знать, что эссенция требует большой аккуратности при использовании, поскольку вызывает серьёзные ожоги кожи и слизистых оболочек.

На протяжении столетий уксусную кислоту получали в результате процессов брожения. Этот способ используется и сегодня в производстве пищевого уксуса. В промышленности уксусную кислоту получают сухой перегонкой древесины. Но большую часть уксусной кислоты синтезируют из других видов сырья. Уксусную кислоту для технических целей получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха.

Масляная кислота содержится в коровьем масле в составе сложных эфиров, обладает резким, очень неприятным запахом.

Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты (рис. 45) представляют собой наиболее распространённые в природе *высшие предельные (жирные) карбоновые кислоты*. Их природным источником служат жиры. Так, пальмитиновую кислоту получают из пальмового масла, содержащегося в плодах кокосового ореха (масло содержит до 35–40 % пальмитиновой кислоты). Название стеариновой кислоты происходит от греч. *stear* — «сало», «жир».

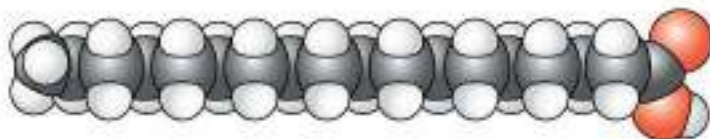


Рис. 45. Масштабная модель молекулы стеариновой кислоты

Выдающиеся французские учёные М.Э. Шеврёль и Ж.Л. Гей-Люссак в 1825 г. получили патент на производство стеариновых свечей. Последние обладали важными преимуществами перед их предшественниками — сальными свечами (раньше использовали восковые, но они всегда были очень дороги!). Стеариновые свечи экономичнее, они давали яркое пламя и образовывали значительно меньше копоти. Хорошо известные сегодня парафиновые свечи появились позднее, в XX в., в результате разработки способов использования продуктов нефтепереработки.

По физическим свойствам высшие кислоты — нерастворимые в воде твёрдые вещества белого цвета, жирные на ощупь. Они взаимодействуют с водными растворами щелочей и карбонатов с образованием солей:



Натриевые и калиевые соли (рис. 46) высших жирных кислот (преимущественно стеариновой и пальмитиновой) хорошо растворяются в воде, обладают моющим действием и составляют основу твёрдого (натриевые соли) или жидкого (калиевые соли) мыла. Именно поэтому эти соли и называют *мылами*.

! Мыла — это натриевые и калиевые соли жирных кислот.

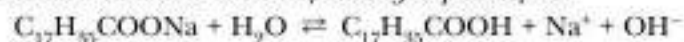
Однако эти мыла плохо моют в жёсткой воде и имеют щелочной характер, что отрицательно влияет на кожу и некоторые ткани человека. Поэтому в настоящее время интенсивно развивается производство синтетических моющих средств (СМС) — стиральных порошков, жидкостей, гелей с хорошими моющими качествами даже при использовании в жёсткой воде, не оказывающих вредное воздействие на кожу; различного туалетного мыла с нейтральным рН и смягчающими компонентами и др.

Карбоновые кислоты — слабые электролиты. Их соли, образованные слабой



Рис. 46. Масштабная модель молекулы стеарата натрия

кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу, водные растворы мыла имеют слабощелочную реакцию.



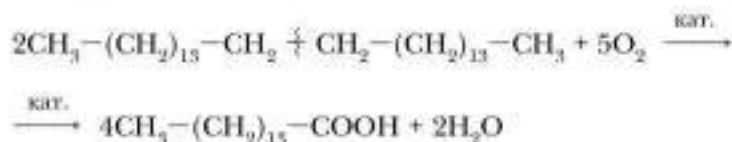
Проблема. Как известно, стирка с помощью мыла в жёсткой, и тем более морской воде сопряжена с некоторыми трудностями. Как это объяснить?



Рис. 47. Образцы старинного мыла в Музее мыла во Франции

Лишь в начале XVIII в. (до этого мыло было большой редкостью!) во Франции при Людовике XIV были разработаны рецепты производства мыла, которые сохранились на протяжении долгого времени (рис. 47). Великий немецкий химик Ю. Либих говорил, что культура нации определяется количеством потребляемого ею мыла. Сегодня наряду с мылом существует множество хозяйственных и косметических средств. Однако мыла производится много. Часть его получают из природных жиров.

Большое количество жирных кислот, необходимых для изготовления мыла, в современной промышленности получают из парафина. Для этого парафин плавят и в присутствии катализатора (например, соединений марганца) окисляют, создавая ток воздуха. В результате крупные молекулы углеводородов расщепляются в любой точке, а образующиеся при этом концевые метиленовые группы окисляются в карбоксильные:



В этом промышленном процессе образуется смесь различных кислот, которые подвергаются разделению. Далее синтетические кислоты превращают в соли и используют для получения различных сортов мыла.

Основными недостатками мыла являются щелочной характер раствора и то, что оно плохо моет в жёсткой воде. Поэтому в XX в. разработаны различные синтетические моющие средства (СМС), имеющие совершенно иную химическую природу.

Выводы

1. Карбоновые кислоты – это производные углеводов, содержащие в своём составе одну или несколько *карбоксильных групп*, связанных с углеводородным радикалом.
2. Многообразие органических кислот обусловлено наличием разного числа карбоксильных групп в их молекулах, а также природой углеводородных радикалов (предельные, непредельные, ароматические и др.).
3. Органические кислоты широко распространены в природе и выполняют разнообразные функции в клетках живых организмов – от источника энергии до строительного материала клеток.
4. Подавляющее большинство органических кислот (растворимых в воде) – слабые электролиты.
5. Наряду с *общими* химическими свойствами, присущими неорганическим кислотам, карбоновые кислоты проявляют *специфические* свойства, зависящие от углеводородного радикала, как следствие взаимного влияния атомов (и их групп) в молекуле.
6. Между классами кислородсодержащих соединений (спиртами, альдегидами, карбоновыми кислотами) существует генетическая связь.

Основные понятия

Классификация и номенклатура карбоновых кислот • **Гомологический ряд** • **Строение молекул** • **Карбоксильная группа** • **Муравьиная кислота** • **Уксусная кислота** • **Уксусная эссенция** • **Жирные кислоты** • **Мыла**

Вопросы и задания

1. Назовите основные закономерности изменения физических свойств карбоновых кислот в гомологическом ряду и дайте им объяснение.
2. Составьте структурные формулы муравьиной, уксусной, хлоруксусной кислот и укажите смещение электронной плотности в их молекулах.
3. Какая масса (г) 75%-й уксусной эссенции потребуется для получения 150 г 3%-го уксуса, использующегося для приготовления салатов?
4. Приведите примеры реакций, с помощью которых можно получить прошионовую кислоту, и укажите условия их протекания.

5. Калиевые соли высших жирных кислот называются жидким мылом. Составьте уравнения реакций получения жидкого мыла.
6. Если дома есть морская соль, проведите несложный домашний эксперимент. Растворите столовую ложку соли в тёплой воде, хозяйственным мылом хорошо намойте носовой платок и постирайте его в полученном растворе. Что наблюдаете? Запишите соответствующие уравнения реакций. Объясните результаты опыта.
7. Составьте в электронном виде схему генетической связи между углеводородами, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами.

Краткие сведения о некоторых двухосновных, ароматических и прочих карбоновых кислотах (Дополнительный материал к § 26)

Классификация карбоновых кислот, представленная в начале параграфа, отражает лишь основные их группы и не включает многие другие. Рассмотрим некоторые из них.

К числу двухосновных карбоновых кислот относятся **щавелевая** $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (рис. 48), **малоновая** $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, **янтарная** $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и др. Взаимное влияние карбоксильных групп облегчает отщепление протона. Поэтому двухосновные кислоты сильнее одноосновных. Наиболее сильная среди них — щавелевая. Это одна из самых распространённых в природе кислот, она входит в состав клеточного сока многих растений. Янтарную кислоту получают перегонкой отходов янтаря (рис. 49).

Молочная кислота (2-гидроксипропионовая) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ является представителем гидроксикарбоновых кислот (содержащих одновременно карбоксильную и гидроксильную группы), широко распространена в природе. Она является твёрдым веществом при комнатной температуре, но обладает хорошей растворимостью за счёт способности к образованию водородных связей.

Свежее молоко быстро населяется молочнокислыми бактериями, расщепляющими лактозу (молочный сахар). Бактерии выделяют молочную кислоту, а молоко под влиянием накапливающейся кислоты свёртывается. Этот процесс лежит в основе производства молочнокислых продуктов. Молочная кислота придаёт острый вкус как скисшему молоку, так и другим продуктам: солёным огурцам, квашеной капусте и т. п.

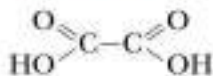


Рис. 48. Модель молекулы и структурная формула щавелевой кислоты



Рис. 49. Ягтарь как основа получения ягтарной кислоты

Молочная кислота в организме человека образуется при расщеплении глюкозы и является источником энергии. Например, сердце получает энергию, необходимую для жизнедеятельности, за счёт окисления молочной кислоты.

К двухосновным оксикарбоновым кислотам относятся **яблочная** (содержится в яблоках, виноградном соке, незрелой рябине, клюкве, малине), **винная** и др.

Лимонная кислота является типичной трёхосновной оксикарбоновой кислотой (рис. 50). Она содержится в лимонах, смородине, крыжовнике, свекольном соке. Лимонную кислоту применяют в пищевой промышленности. В незрелых плодах концентрация органических кислот выше.

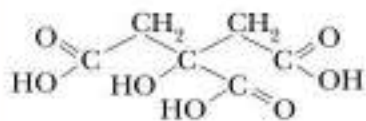


Рис. 50. Модель молекулы и структурная формула лимонной кислоты

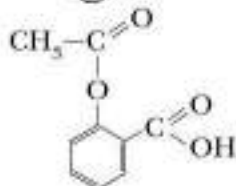
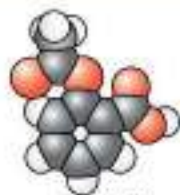
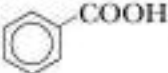


Рис. 51. Модель молекулы и структурная формула ацетилсалициловой кислоты

Среди ароматических карбоновых кислот (одно- и многоосновных ароматических соединений) известна **бензойная кислота** , а также

ацетилсалициловая кислота (рис. 51). Это известный вам лекарственный препарат **аспирин**. Он синтезирован в 1899 г. и широко используется при головных болях, а также в качестве жаропонижающего средства. Вместе с лимонной кислотой и питьевой содой он входит в состав лимонада и других напитков.

Практическая работа 2

Получение карбоновых кислот в лаборатории и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)

Цель работы: получить карбоновые кислоты и изучить их свойства.

Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами и правила нагревания.

Ход работы

1. Получение уксусной кислоты. Соберите прибор для получения уксусной кислоты, как показано на рисунке 52. В пробирку поместите 1 г ацетата натрия (или 0,6 г ацетата калия), добавьте немного речного песка для равномерного кипения и прилейте 1 мл серной кислоты. Конец газоотводной трубки опустите на дно второй пробирки (приёмника), прикрыв отверстие пробирки влажным ватным тампоном. Осторожно нагревайте смесь до её вспенивания. Соберите около 1 мл концентрированной уксусной кислоты и прекратите нагревание. (Прежде чем прекратить нагревание, следует отделить пробирку с собранной кислотой от прибора! Объясните, почему это важно.)

2. Изучение свойств уксусной кислоты. Проанализируйте ту часть рисунка, в которой показана схема выполнения опытов. Сформулируйте и запишите в тетрадь цель и план выполнения каждого из опытов. Составьте соответствующие уравнения реакций (в молекулярной и ионной форме). Выполните опыты и запишите признаки наблюдаемых превращений.

В первую пробирку (к полученному в результате реакции нейтрализации раствору ацетата натрия) добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа(III). Образование растворимого комплексного соединения железа красного цве-



Рис. 52. Последовательность выполнения опытов

та свидетельствует о протекании качественной реакции на соль уксусной кислоты. Разберите прибор, в котором была получена уксусная кислота.

3. Составьте отчёт о работе.

Дополнительные экспериментальные задания

Качественная реакция для распознавания салициловой кислоты.

К 1 мл раствора салициловой кислоты добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Приобретение раствором интенсивно-фиолетовой окраски доказывает наличие в молекулах салициловой кислоты фенольной группы.

Экспериментальные задачи.

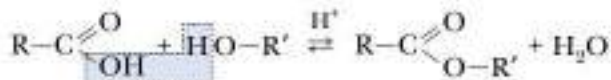
1. В пронумерованных пробирках содержится следующий набор веществ: олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, глицерин, слабый раствор формальдегида. Определите каждое из предложенных веществ.

2. В двух пробирках находятся растворы муравьиной и уксусной кислот. Предложите и осуществите план их определения.

3. В четырёх пронумерованных пробирках находятся растворы глицерина, этанола, ацетата натрия и уксусной кислоты. Определите содержимое каждой пробирки.

- ? Какие органические соединения называются сложными эфирами? Какая реакция называется реакцией этерификации? Приведите пример и запишите уравнение.

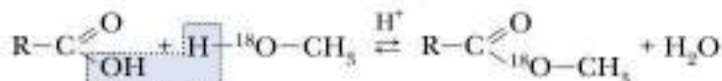
Сложные эфиры являются важнейшими производными карбоновых кислот, которые можно получить при взаимодействии этих кислот со спиртами. Общая формула сложных эфиров $R-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}' \end{matrix}$, а их функциональная группа $-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}' \end{matrix}$ – *алкоксикарбоксильная*. В общем виде реакцию их получения можно представить так:



! Реакции между карбоновой кислотой и спиртом, основным продуктом которой является сложный эфир, называют *реакциями этерификации*.

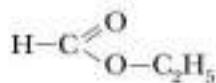
Реакции этого вида протекают медленно, поэтому их проводят в присутствии сильных неорганических кислот, обычно серной. Каталитическое действие оказывают ионы водорода. Другим продуктом реакции этерификации является вода, образующаяся за счёт гидроксила карбоксильной группы кислоты и водорода группы $-\text{OH}$ спирта.

Учитывая особенности строения карбоксильной группы, следовало бы ожидать, что от молекулы кислоты будет отщепляться наиболее подвижный протон, а спирт, в свою очередь, будет предоставлять всю гидроксигруппу. Однако эксперимент убедительно показал, что это не так. Механизм этой реакции был изучен с помощью метода меченых атомов. В специально проведённых экспериментах использовался метанол, молекулы которого содержали изотоп кислорода ^{18}O . Было обнаружено, что меченый атом кислорода в результате реакции оказался не в молекулах воды, а вошёл в состав образующегося сложного эфира:

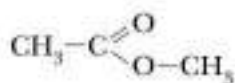


Итак, при взаимодействии органической кислоты со спиртом гидроксильная группа отщепляется от кислоты, а водород — от спирта.

Номенклатура и изомерия. Названия сложных эфиров производятся от названий образовавших их кислот и спиртов, например:



этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты)



метилацетат (метилловый эфир уксусной кислоты)

Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом углеродных атомов.

Задание. Напишите структурные формулы метилформиата, метилацетата и пропионовой кислоты. Укажите, к каким классам органических веществ они относятся.

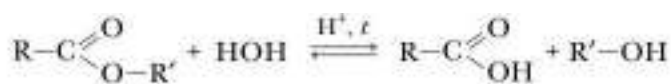
Физические свойства. Сложные эфиры низших карбоновых кислот — *летучие жидкости* или *твёрдые вещества*, плохо растворимые в воде, с приятным запахом, легче воды (например, плотность изоамилацетата — 0,876 г/см³) (табл. 14). Сложные эфиры высших спиртов и карбоновых кислот — *твёрдые, воскоподобные вещества*.

Таблица 14. Физические свойства и применение некоторых сложных эфиров

Название	Температура кипения, °С	Запах	Основные области применения
Этилформиат	54,3	Запах рома	Для изготовления искусственных эссенций, используемых в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, косметических средств, отдушек для препаратов бытовой химии
Амилформиат	86,0	Запах вишни	
Этилацетат	77,1	Запах свежести	
Изоамилацетат	142,0	Запах яблока (груши)	

Химические свойства. Функциональная группа сложных эфиров $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OR} \end{array}$

характеризуется наличием в ней карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$, которая и определяет химические свойства, сходные со свойствами альдегидов и карбоновых кислот. **Гидролиз** является наиболее характерной реакцией сложных эфиров. При нагревании эфира в присутствии неорганической кислоты и воды происходит его расщепление по месту связи C—O на кислоту и спирт:



Гидролиз – реакция, противоположная этерификации:

реакция этерификации (прямая)

Карбоновая кислота + спирт \rightleftharpoons сложный эфир + вода

реакция гидролиза сложного эфира (обратная)

Ионы водорода катализируют как образование эфира, так и его гидролиз. Химическое равновесие наступает тогда, когда скорость прямой реакции будет равна скорости обратной. Гидролиз сложных эфиров может катализироваться не только кислотой, но и основанием, т. е. проходить в щелочной среде. Такой гидролиз называется **омылением**, так как в результате такого гидролиза эфиров образуются **мыла** — натриевые и калиевые соли карбоновых кислот, образовавшихся в результате расщепления эфира.



Задания

1. Предложите возможные способы смещения равновесия данной реакции.
2. На рисунке 53 представлен прибор для получения сложного эфира. Объясните особенности его устройства на примере получения этилацетата, учитывая, что нагревание ведётся на очень слабом пламени и в насыщенном растворе поваренной соли этилацетат не растворяется.

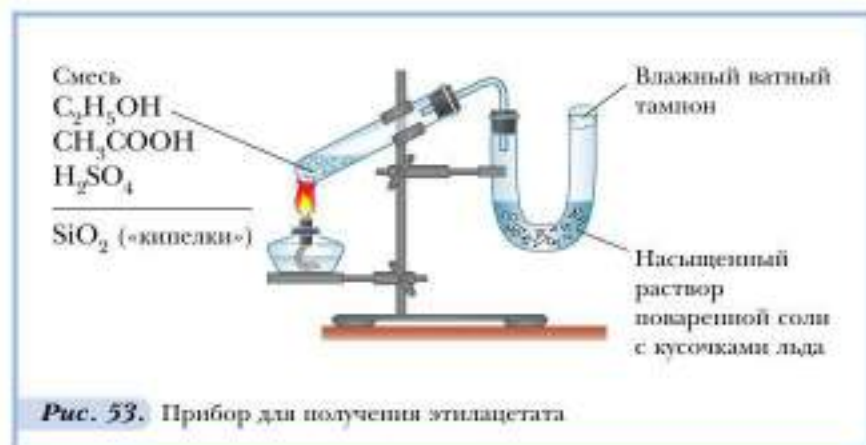


Рис. 53. Прибор для получения этилацетата

Распространение в природе. Сложные эфиры широко распространены в природе. Ароматы цветов, ягод, плодов и других частей растений обусловлены присутствием в них сложных эфиров. Последние являются ведущими составными частями *эфирных масел*. Эфирными маслами называют летучие вещества, которые можно выделить из определённого вида растений. Некоторые сложные эфиры в виде фруктовых и растительных эссенций используются для приготовления напитков, кондитерских изделий, парфюмерной продукции (рис. 54).



Рис. 54. Получение эфирных масел – важнейшее производственное звено парфюмерной промышленности

Основные понятия

Сложные эфиры • Номенклатура • Изомерия • Реакция этерификации • Гидролиз • Эфирные масла • Мыла

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров.
2. Составьте уравнения реакций получения метилового эфира пропионовой кислоты, изоамилового эфира уксусной кислоты.
3. Определите количество вещества изоамилового эфира муравьиной кислоты, которое можно получить из 120 г 20%-й кислоты и необходимого количества спирта, если выход составит 68 %.
4. Составьте графический конспект, раскрывающий и иллюстрирующий распространение в природе эфирных масел.
5. Пользуясь Интернетом, составьте web-страницу о применении сложных эфиров в медицине, парфюмерии, пищевой промышленности (по выбору).

Вы изучили многие органические соединения.

В органической химии имеется множество соединений, в молекулах которых, кроме атомов углерода, водорода и кислорода, есть ещё и атомы азота. К азотсодержащим соединениям относятся амины, аминокислоты, нитросоединения, многие гетероциклические соединения и др. Многообразие этих веществ связано с большим числом степеней окисления атома азота в его соединениях. Важными для человека азотсодержащими производными углеводов являются амины, изучить которые вам предстоит в данной главе.

§28

Амины. Общая характеристика класса



Что вам известно об азотсодержащих соединениях?
Какие степени окисления проявляет азот в соединениях?

Само название говорит о связи аминов с аммиаком.



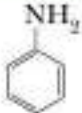
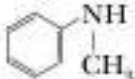
Амины – это производные аммиака, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

Примеры аминов: $R-NH_2$, $H_2N-R-NH_2$, $R-NH-R$, R_3N .

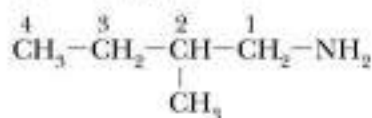
Важнейшие представители аминов. Метиламин CH_3NH_2 (первичный амин) и диметиламин $H_3C-NH-CH_3$ (вторичный амин) – бесцветные газы, хорошо растворимые в воде, с резким запахом аммиака. Они используются в органическом синтезе для получения красителей, лекарств и других соединений.

Функциональная группа первичных аминов $-NH_2$ называется **аминогруппой** (некоторые *смешанные* амины содержат ещё и другие функциональные группы).

Амины встречаются в природе, например метиламин CH_3-NH_2 и триметиламин $(CH_3)_3N$ содержится в некоторых растениях. Амины известны как соединения, обладающие высокой физиологической активностью, как компоненты лекарственных препаратов, ядов, наркотических веществ. Учитывая наличие группы $-NH_2$, можно предположить химическое сходство аминов с аммиаком. Азот в составе группы $-NH_2$ имеет степень окисления -3 , т. е. находится в восстановленной форме.

Алифатические (предельные и непредельные)	Ароматические	Смешанные
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NH}_2$		

Номенклатура и изомерия аминов. Для названия аминов используют рациональную номенклатуру и IUPAC. В соответствии с правилами рациональной номенклатуры названия аминов образуются путём добавления слова «амин» к названиям углеводородов. Например, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ называется метиламином, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – этиламином и т. д. По номенклатуре IUPAC соединение $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ называется аминометан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – аминоэтан. В случае более сложных углеводородных радикалов по правилам номенклатуры IUPAC рекомендуется за основу брать название наиболее длинной углеводородной цепи молекулы амина:



2-метилбутиламин-1

Для давно известных и широко применяемых аминов на практике используются тривиальные названия: например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ чаще называют *анилином*.

Проблема. Присуща ли аминам изомерия? Дайте аргументированный ответ.

Как и у других функциональных производных углеводородов (спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и др.), у аминов также имеет место изомерия: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения функциональной (амино-) группы.

Задание. Напишите формулы возможных изомеров вещества состава $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.

Мы будем изучать прежде всего *первичные предельные амины*.

Гомология аминов. Подобно тому как выводилась общая формула гомологического ряда одноатомных спиртов, выведем гомологический ряд первичных предельных аминов, называя их по более удобной в данном случае рациональной номенклатуре.

CH_3NH_2 – метиламин;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ – этиламин;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – пропиламин;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – бутиламин и т. д.

Общая формула предельных первичных аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$.

Состав и строение аминов. Особенности строения предельных аминов следует рассматривать в сравнении со строением аммиака и углеводов, производными которых амины являются. *Структура молекул аминов очень сходна со структурой молекулы аммиака.*

Атом азота в аминогруппе, как и в молекуле аммиака, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. На одной из гибридных орбиталей атома азота имеется неподелённая пара электронов, способная к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При замещении атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородный радикал эта неподелённая пара электронов у атома азота сохраняется. Например:



Молекула метиламина (рис. 55) имеет пирамидальную форму, как и молекула аммиака.

Рассмотрите шаростержневые модели молекул простейших алифатических аминов (рис. 56). Что общего в их строении?

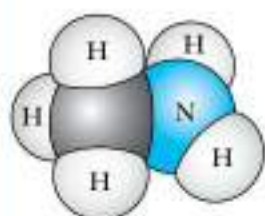


Рис. 55. Масштабная модель молекулы метиламина

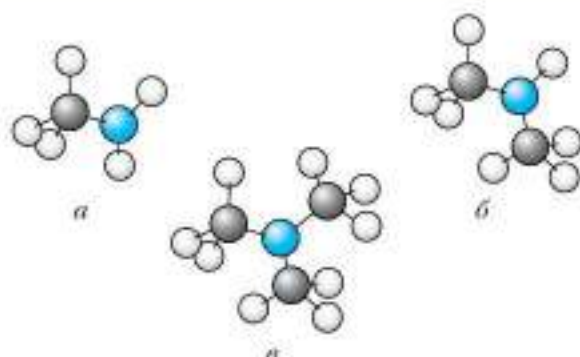


Рис. 56. Шаростержневые модели молекул метиламина (а), диметиламина (б) и триметиламина (в)

Физические свойства аминов. Эти свойства определяются составом и строением аминов. Они являются производными аммиака, поэтому их физические свойства прежде всего обусловлены функциональной аминогруппой $-\text{NH}_2$. Так, простейшие алифатические амины (метиламин, этиламин, диметиламин) – *газообразные вещества*, хорошо растворимы в воде, запах низших аминов напоминает запах аммиака. Средние амины – *жидкости* с низкой температурой кипения, с характерным «рыбным» запахом. Амины с большим числом атомов углерода, начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$, – *твёрдые вещества*, без запаха.

Проблема. В чём причина хорошей растворимости этих аминов в воде?

Молекулы аминов, растворяясь в воде, образуют водородные связи. Амины *растворимы и в органических полярных растворителях*.

Вы уже знаете, что физические свойства гомологов закономерно изменяются с увеличением их молекулярной массы. По мере роста углеродного скелета молекул аминов уменьшается их растворимость в воде. С ростом молекулярной массы увеличивается температура кипения и другие физические константы (табл. 15).

Таблица 15. Физические свойства аминов

Формула	Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³
CH_3NH_2	Метиламин	-92,5	-6,5	0,769 (-70°)
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин	-96,0	+7,4	0,680
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	-117,0	+2,9	0,662
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Этиламин	-80,6	+16,6	0,706
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Пропиламин	-83,0	+48,7	0,719
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Бутиламин	-50,0	+78,0	0,742
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Анилин	-6,2	+184,4	1,022

Задание. Сравните свойства простейших аминов со свойствами аммиака. Сделайте выводы.

Основные понятия

Амины • Аминогруппа • Классификация • Номенклатура • Изомерия • Гомологический ряд • Физические свойства

Вопросы и задания

1. Дайте определение аминов. Производными каких веществ они являются?
2. Напишите структурные формулы метиламина, диметиламина и триметиламина, укажите различия в смещении электронной плотности в молекулах данных веществ.
3. На какие группы можно классифицировать амины, по каким признакам? Приведите примеры аминов, относящихся к разным группам.
4. Напишите структурные формулы изомерных алифатических аминов, имеющих состав C_3H_7N , и назовите их по номенклатуре IUPAC.
5. Как объяснить, что аммиак и низшие амины предельного ряда хорошо растворимы в воде?
6. Чем объяснить, что температура кипения жидких аминов заметно превышает температуру кипения алканов со сходной молекулярной массой?

§ 29

Химические свойства, получение и применение простых аминов. Анилин

- ? Какие химические реакции характерны для аммиака и бензола? Запишите уравнения и укажите условия протекания этих процессов.

Химические свойства аминов. Химические свойства аминов обусловлены: а) строением их молекул; б) энергией связи их атомов; в) взаимным влиянием атомов и их групп (функциональной группы и радикала). Приведём значения энергии важнейших видов химической связи аминов (табл. 16).

Задание. Проанализируйте данные таблицы 16. Какие выводы можно сделать на их основе?

! Химические свойства аминов во многом определяются их функциональной группой $-NH_2$. Следовательно, амины сходны с аммиаком. Амины также являются производными углеводов, следовательно, проявляют и сходные с ними свойства.

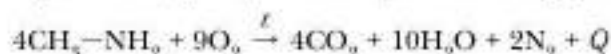
Проблема. Исходя из особенностей строения функциональной группы, предположите, какие химические свойства способны проявлять амины.

Таблица 16. Энергия важнейших видов химической связи аминов

Амины	Энергия связи, кДж/моль	
	C–N	N–H
CH ₃ –NH ₂	330,5	364,0
CH ₃ CH ₂ –NH ₂	326,3	401,7
C ₆ H ₅ –NH ₂	412,1	330,5

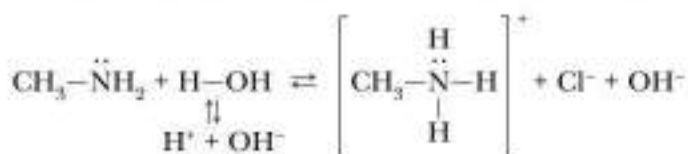
Химические свойства аминов можно разделить на следующие группы.

1. Реакция горения. Как и большинство органических соединений, амины горят на воздухе (аммиак горит в атмосфере кислорода):

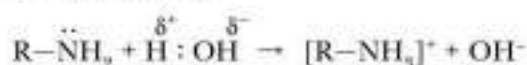


2. Взаимодействие аминов с водой. Как и аммиак, амины обладают основными свойствами. Растворимые амины — более сильные основания, чем аммиак.

Как *органические основания* амины изменяют окраску индикаторов (лакмуса, фенолфталеина), так как в растворах аминов имеются анионы OH⁻. Они образуются при взаимодействии аминов с водой. Например:

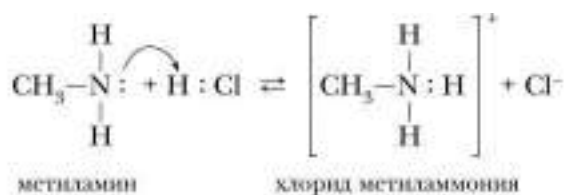


или в общем виде:



Образование новой N–H связи осуществляется по **донорно-акцепторному механизму**, где атом азота — донор, предоставляющий свою неподелённую пару электронов в общее пользование, а протон (ион водорода) — акцептор, принимающий эту пару на свою свободную *s*-орбиталь.

3. Взаимодействие аминов с кислотами. Как и другие основания, практически все амины реагируют с кислотами. При взаимодействии метиламина с соляной кислотой образуется соль — *хлорид метиламмония* (реакция схожа с образованием хлорида аммония NH₄Cl):



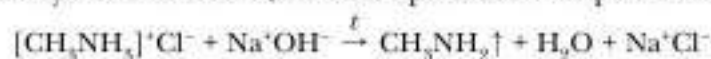
Кроме соляной кислоты, взаимодействуют амины и с другими кислотами (серной, уксусной, фосфорной и др.). В результате этой реакции образуются **соли аминов**.

Соли аминов являются ионными соединениями, поэтому имеют высокую температуру плавления, хорошо растворимы в воде.

Хорошая растворимость солей аминов в воде по сравнению с самими аминами, которые не все растворимы, учитывается в производстве лекарств: чаще используются соли, так как организм человека усваивает их легче, чем сами амины.

Задание. Вспомните качественную реакцию на соли аммония, запишите уравнение реакции.

Амины из их солей можно выделить (как и аммиак из солей аммония), действуя на эти соли щелочами при слабом нагревании. Например:



Эта реакция является качественной на соли аминов.

Амины широко распространены в природе. Их много в белковых пищевых продуктах. Например, триметиламин содержится в сельди. Он играет важную роль в биохимических процессах в организме человека.

Применение и получение аминов. Ароматические амины широко используются в химической промышленности. Они применяются в органическом синтезе как исходное сырьё для получения красителей, пестицидов и других продуктов.

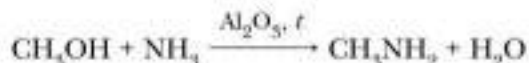
Применяют амины и в фармацевтической промышленности для производства лекарственных средств, например аминазина, антигистаминных препаратов (снижающих секрецию соляной кислоты в желудке).

Наиболее распространённым сырьём служит анилин, из которого производят анилиновые красители, лекарственные вещества (например, сульфаниламидные препараты, применяющиеся при лечении инфекционных заболеваний — ангины, менингита, дизентерии и др., а также анестезин, новокаин), взрывчатые вещества, высокомолекулярные соединения и другие важнейшие для человека вещества.

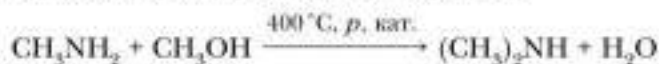
На основе анилина создана анилинокрасочная промышленность.

Промышленное получение алифатических аминов. Некоторые первичные алифатические амины получают восстановлением нитроалканов, т. е. производных углеводородов, содержащих нитрогруппу NO_2 .

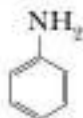
Метиламин и этиламин получают из смеси спирта и аммиака, пропуская её под давлением над поверхностью катализатора (Al_2O_3 и др.):



Из первичных аминов получают вторичные:



Анилин. Важнейшим представителем простейших ароматических аминов является **анилин**, или **фениламин** $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$. Структурная формула анилина:

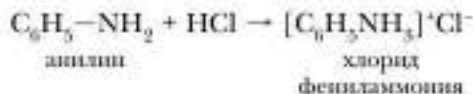


Анилин – простейший из ароматических аминов. В обычных условиях анилин – бесцветная маслянистая жидкость, с характерным запахом, мало-растворимая в воде, $t_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$.

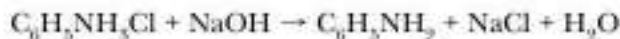
Анилин ядовит! Работать с ним и его раствором следует осторожно, после работы необходимо хорошо вымыть руки.

Химические свойства анилина. Наряду с общими химическими свойствами алифатических аминов его свойства имеют существенные отличия, обусловленные ароматическим радикалом – фенилом. Он оказывает сильное влияние на функциональную группу и на свойства амина в целом. Но свойства амина также зависят от его функциональной группы. Поэтому анилин обладает *химическими свойствами алифатических аминов*, т. е. является органическим основанием, но его основные свойства под влиянием радикала фенила выражены значительно слабее, чем у алифатических аминов. Анилин не изменяет окраску индикаторов и почти не взаимодействует с водой.

1. Взаимодействие с кислотами. Так же как и другие амины, анилин является *органическим основанием*, поэтому вступает в реакции с кислотами, образуя соли фенилламмония:



Если на раствор соли — хлорида фениламмония — подействовать щёлочью, снова образуется анилин. Следовательно, амины можно получить из их солей в реакциях, обратных реакциям их получения, а именно действуя на соли аминов щелочами:



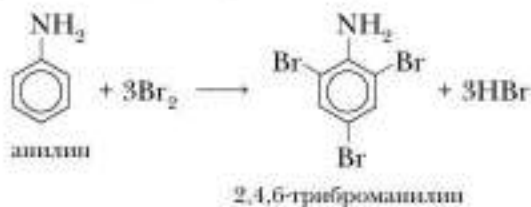
Однако под влиянием бензольного кольца основные свойства аминогруппы ослабевают. В отличие от алифатических аминов анилин реагирует лишь с сильными кислотами.

Проблема. Почему анилин — менее сильное основание, чем алифатические амины?

2. Взаимодействие с бромной водой. Анилин, в отличие от алифатических аминов, обесцвечивает бромную воду. Это свойство обусловлено радикалом фенилом, но реакция протекает значительно легче, чем у бензола.

Так же как и в случае фенола, где группа —ОН оказывает значительное влияние на бензольное кольцо, у анилина на бензольное кольцо воздействует аминогруппа —NH₂. Под её влиянием увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и паразоложениях (2,4,6). В этих положениях и происходит замещение атомов водорода бензольного кольца на атомы брома.

Реакция взаимодействия анилина с бромной водой протекает так же, как у фенола, т. е. следующим образом:



3. Анилин легко окисляется. При действии на анилин хлорной известью (окислитель) наблюдается фиолетовое окрашивание, это *качественная реакция на анилин*. При действии на анилин хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) вначале образуется промежуточное тёмно-зелёное соединение, которое затем переходит в чёрный анилин, используемый в качестве красителя — *анилинового чёрного*.

Свойство анилина легко окисляться лежит в основе производства анилиновых красителей.

Основные понятия

Химические свойства алифатических аминов • Амины — органические основания • Соли аминов • Взаимное влияние атомов в молекулах аминов • Особенности химических свойств амина • Алифатические амины • Анилин • Получение и применение аминов

Вопросы и задания

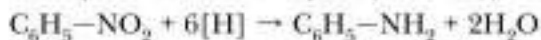
1. Какие типы реакций характерны для аминов?
2. Запишите уравнения реакций, отражающих химические свойства метиламина, сравните их со свойствами аммиака. Сделайте выводы.
3. Напишите уравнения реакций этиламина с водой и уксусной кислотой. При каких условиях протекают эти реакции, каковы их продукты?
4. Докажите, что амины — органические основания, приведите необходимые аргументы и уравнения реакций.
5. В каких реакциях участвует анилин? Как объяснить отличия условий этих реакций от условий реакций алифатических аминов?
6. Составьте в электронном виде схему или таблицу, отражающие важнейшие сферы применения алифатических аминов, а также причинно-следственные связи между свойствами, на которых основано их применение. Используйте для этого химическую энциклопедию и Интернет.

Значение аминов

(Дополнительный материал к § 28, 29)

С развитием текстильной промышленности в начале XIX в. возросла потребность в красителях. Поскольку природные красители не могли удовлетворить быстро развивавшуюся текстильную промышленность, возникла острая необходимость в получении красителей.

Профессор Казанского университета Н.Н. Зинин открыл в 1842 г. доступный способ получения анилина из нитробензола, который известен сейчас в химии под названием **реакции Зинина**. Её суть заключается в восстановлении нитробензола. Схема реакции выглядит следующим образом:



Этот способ получения анилина имел большое значение и для химической промышленности в целом, поскольку широкое развитие производства красителей послужило началом промышленности органического синтеза.

Н.Н. Зинин — профессор Казанского университета, затем Медико-хирургической академии в Петербурге. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых продуктов восстановления нитросоединений. Основал Казанскую школу химиков-органиков. Его учеником и преемником по кафедре химии Казанского университета был А.М. Бутлеров (см. дополнительный материал к главе 2).

«Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, — писал один из его современников, — то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии».

Большое значение в жизни человека имеют и другие амины.

Гистамин — природное соединение, присутствующее во всех тканях человеческого организма. Он усиленно выделяется при некоторых аллергических состояниях. Антигистаминные препараты используют для снятия симптомов аллергии. Производным диметиламина является хорошо известное лекарство **димедрол**, оказывающее противоаллергическое и успокаивающее действие на нервную систему: оно снимает спазмы бронхиальных мышц, является слабым снотворным.

Более сложные амины и их производные применяются в качестве транквилизаторов, анальгетиков и бактерицидных средств, а также для лечения некоторых тропических заболеваний (сонной болезни, малярии и др). 1,6-Гександиамин используется в производстве **синтетического волокна найлона (анида)**.

Диметиламин применяют для ускорения процесса вулканизации каучука. Амины используют также как стабилизаторы (вещества, препятствующие порче продуктов или замедляющие её) в нефтехимической, пищевой, косметической и полимерной промышленности. Поскольку порча полезных веществ связана с их окислением, стабилизаторы обычно называют **антиоксидантами (антиокислителями)**.

Некоторые амины используют в **гидрометаллургии** — технологии извлечения металлов и их концентратов из руд путём обработки их водными растворами химических реагентов, в том числе аминами или их смесями. При обработке аминами рудных растворов амины связывают ионы металлов в комплексные соединения. Соли высокомолекулярных аминов нерастворимы в воде, но при обработке их керосином некоторые металлы переходят в керосин и легко извлекаются из него.

Особенно широкое применение в химической и фармацевтической промышленности, а также в производстве красителей находят ароматические амины и их производные.



Николай
Николаевич Зинин
(1812–1880)

Исследование свойств анилина¹

Цель работы: экспериментальное изучение свойств анилина.

При работе с анилином соблюдайте меры предосторожности!

Оборудование: штатив с пробирками (3–4 чистые пробирки), пипетка;
реактивы: водная эмульсия анилина (1:3), 5%-й раствор H_2SO_4 , 5%-й раствор $NaOH$, раствор хлорной извести $Ca(OCl)_2$, 5%-й раствор $K_2Cr_2O_7$, бромная вода.

Ход работы

1. К 1 мл водной эмульсии анилина добавьте по каплям раствор серной кислоты, пробирку встряхните. Что наблюдаете? Почему раствор стал прозрачным? Запишите уравнение произошедшей реакции. Полученный раствор разделите на две части (пробирки *a* и *b*).

2. К содержимому пробирки *a* (с солью анилина) по каплям с помощью пипетки добавьте раствор щёлочи, пробирку встряхните. Что наблюдаете? Сделайте выводы о свойствах соли анилина и запишите уравнение реакции.

3. К водной эмульсии анилина по каплям добавьте раствор хлорной извести. Встряхните осторожно пробирку. Что наблюдаете? Как изменилась окраска раствора? *Взаимодействие с раствором хлорной извести — качественная реакция на анилин.*

4. К раствору в пробирке *b* (из опыта 1) по каплям добавьте пипеткой бромную воду (насыщенный раствор). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и сделайте выводы.

5. В пробирку внесите 2 капли раствора анилина и прилейте к нему 8 капель воды. В разбавленный раствор анилина (1:4) добавьте с помощью чистой пипетки несколько капель раствора серной кислоты и 1–2 капли раствора дихромата калия. Что наблюдаете? Сделайте выводы.

По окончании опытов содержимое всех пробирок слейте в специальную стеклянную посуду, указанную учителем. Ни в коем случае не выливайте используемые и полученные в ходе опытов вещества в раковину! Затем помойте всю посуду и приведите в порядок лабораторный стол, тщательно вымойте руки.

¹ Эту работу выполняют при наличии в кабинете химии соответствующего оборудования и реактивов.

- ? Вспомните, какие углеводороды называют циклическими. Приведите примеры.
Приведите примеры изученных вами ароматических соединений, запишите их структурные формулы.
Какие соединения относят к аминам?

Циклические соединения весьма многообразны. В их числе — *гетероциклические* соединения, имеющие широкое распространение в живой природе. Многие из них входят в состав живых организмов, выполняя важные биологические функции.

Гетероциклическими называют соединения, у которых, помимо атомов углерода, в составе цикла содержатся один или несколько атомов других элементов (кислорода, азота, серы, фосфора и др.).

Атомы кислорода, азота, серы, фосфора и других элементов, входящих, помимо атомов углерода, в циклическую систему (кольцо) гетероциклического соединения, называют **гетероатомами** (от греч. *heteros* — «другой», «иной»). По своему строению гетероциклические соединения весьма разнообразны.

Структурные формулы молекул гетероциклических соединений обычно записывают в сокращённом виде, отражая лишь их циклическую систему и важнейшие связи в ней, а также функциональные группы.

Наибольший интерес для изучения представляют **азотсодержащие гетероциклические соединения**. Они довольно распространены, хорошо изучены, имеют важное биологическое значение, в том числе и в жизни человека. Большинство из них — *ароматические гетероциклы*.

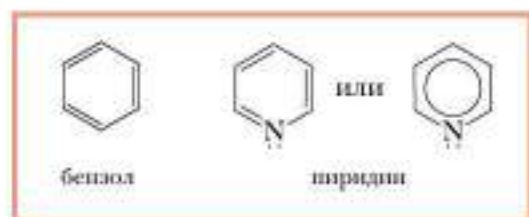
Задание. Дайте определение ароматических углеводородов, приведите схему образования π -связей и опишите строение бензольного кольца.

Ароматическим гетероциклическим соединениям присущи свойства, характерные для бензола и других ароматических соединений, с которыми вы уже познакомились: высокая стабильность, пассивность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения.

Рассмотрим наиболее известных представителей ароматических азотсодержащих гетероциклов: пиридин, пиррол, никотиновая кислота и др.

Пиридин. Структурная формула пиридина сравнима с формулой бензола. Это *шестиленный ненасыщенный гетероцикл*. В молекуле пиридина,

как и в молекуле бензола, образуется устойчивый секстет электронов, что обуславливает сходство его свойств со свойствами бензола.

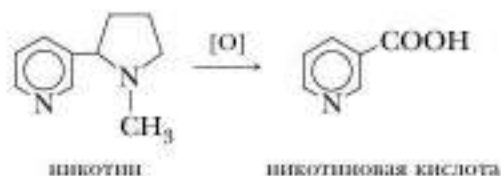


Но у атома азота молекулы пиридина есть ещё не поделённая пара электронов, которая не участвует в образовании ни σ -связей, ни σ -электронной системы. По этой причине пиридин можно рассматривать как амин.

Пиридин C_5H_5N представляет собой бесцветную жидкость с $t_{\text{зми}} = 115^\circ\text{C}$, хорошо растворимую в воде и органических растворителях, с характерным неприятным запахом. Он весьма *ядовит*, вдыхание его паров может привести к тяжёлому поражению нервной системы. Пиридин, как амин, также проявляет свойства оснований. Как и амины, пиридин, растворяясь в воде, окрашивает лакмус в синий цвет, присоединяет протон при реакциях с минеральными кислотами.

Пиридин и его гомологи в значительных количествах содержатся в каменноугольной смоле, являющейся источником их промышленного получения. Производные пиридина (алкалоиды) широко распространены в природе, содержатся в организмах растений и животных.

К пиридиновым алкалоидам относится и *никотин*. Никотин – весьма токсичный алкалоид, включающий связанные ядра пиридина и пирролидина. Он воздействует на вегетативную нервную систему, сужает кровеносные сосуды. Один из продуктов окисления никотина в жёстких условиях – *никотиновая кислота* (витамин PP):



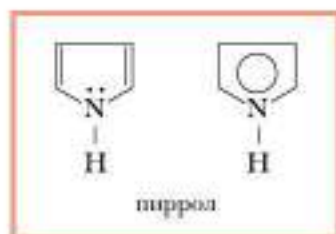
Пиридин и его производные широко применяются в синтезе лекарственных препаратов, красителей, пестицидов и в других целях.

Пиррол. Пиррол – бесцветная жидкость, малорастворима в воде, на воздухе быстро окисляется (буреет).

Строение молекулы определяет химические свойства пиррола. Пиррол имеет ароматические свойства: как и бензол, он вступает в реакцию восстановления водородом и в реакцию нитрования, но, в отличие от бензола, лег-

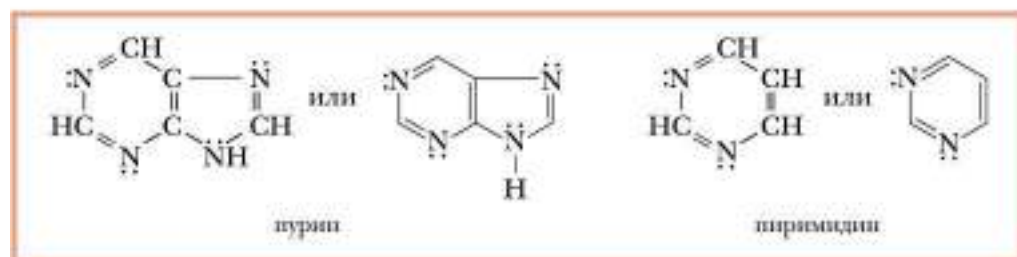


ко нитруется. Молекула пиррола представляет собой **пятичленный цикл**, содержащий один атом азота.



Ядро пиррола входит в состав молекул важнейших для жизни природных соединений — **хлорофилла**, **гемоглобина**. На основе пиррола изготавливают многие лекарственные препараты.

В гетероциклических азотсодержащих соединениях могут содержаться два и более атома азота (формулы сложных соединений даны не для запоминания, а для иллюстрации их строения).



Пиримидин и **пурип** — ароматические кристаллические вещества, обладающие основными свойствами.

Пиримидиновая и пуриновая группировки атомов входят в состав **пиримидиновых** и **пуриновых оснований** (цитозин, урацил, аденин, гуанин).

В свою очередь, эти основания входят в состав **природных высокомолекулярных соединений** — **нуклеиновых кислот**, играющих важную роль в живых организмах (см. § 38).

К гетероциклическим азотсодержащим основаниям относят важные природные соединения — **алкалоиды** (от араб. *al-gili* — «щёлочь» и греч. *eidos* — «вид»). Например, гетероциклические соединения, такие как морфин, кофеин, никотин, кокаин и др., входят в состав растений. Алкалоиды часто являются сильными ядами. Например, конинин содержится в растении болиголов и является ядом, вызывающим паралич центральной нервной системы. По легенде, от сока этого растения умер древнегреческий философ Сократ, приговорённый к смерти. Гетероциклические соединения и их производные широко применяются в синтезе материалов, продуктов, лекарств и др.

Алкалоиды — физиологически активные кристаллические вещества, горькие на вкус, реже — жидкости. Встречаются в виде солей в некоторых растениях семейств маковых, лютиковых, бобовых и др. Природных алкалоидов известно множество — более пяти тысяч, поэтому важна их классификация. Установлено химическое строение многих алкалоидов.

За основу классификации алкалоидов берут их химическую природу и определяющий их гетероцикл. Алкалоиды классифицируются: а) на группу пиридина (никотин и др.); б) группу пурина (кофеин, теобромин и др.); в) группу морфина (морфин, кодеин и др.).

Большинство алкалоидов — **сильные яды**. Но в малых количествах они широко используются в медицине как лекарственные препараты. В медицине они чаще классифицируются по их физиологическому действию: болеутоляющие, сосудорасширяющие и др.

Охарактеризуем кратко наиболее известные алкалоиды.

Никотин — это производное пиридина. Он содержится в листьях табака.

Никотин — сильный яд!




Кофеин — производное пуринового основания, содержится в листьях чая, зёрнах кофе, какао. Он не ядовит, поэтому широко применяется в медицине.

Морфин содержится в соке опиумного мака. Он обладает сильным обезболивающим свойством, но при длительном употреблении вызывает наркотическую зависимость. Сильный яд, наркотик, действует на центральную нервную систему. В малых дозах применяется как болеутоляющее средство при тяжёлых недугах (рак и др.). Морфин получил своё название в честь древнегреческого бога сна и сновидений Морфея.

Папаверин — алкалоид, выделяемый из опия и обладающий спазмолитическим и сосудорасширяющим действием, применяется для лечения гипертонии, стенокардии, при спазмах коронарных сосудов и сосудов головного мозга. В больших количествах его получают путём синтеза. Его синтетическими аналогами являются известные медицинские препараты но-шпа и дибазол.

Среди гетероциклических соединений имеется большая группа **анальгетиков**, ненаркотических веществ, обладающих жаропонижающими и противовоспалительными свойствами. Многие из них вам хорошо известны (например, амидопирин, аналгин и др.). К гетероциклическим соединениям относят и некоторые антибиотики, но большинство антибиотиков не являются ароматическими соединениями. **Антибиотики** — это вещества, которые синтезируют микроорганизмы и препятствуют развитию других микроорганизмов. К ним принадлежат пенициллины, тетрациклины, стрептомицин, левомицетин, грамицидин и др. Открытие антибиотиков (1929 г.) связано с именем английского учёного А. Флеминга.

Итак, гетероциклических соединений очень много, они составляют более одной трети от общего количества органических веществ и находят широкое применение в практике.

-  3. Объясните, почему пиридин и пиррол проявляют основные свойства.
-  4. Совместно с родителями проведите ревизию домашней аптечки и установите наличие в ней азотсодержащих гетероциклических препаратов. По инструкциям к лекарствам выясните их назначение.
-  5. Подготовьте доклад в виде web-страницы, мультимедийную презентацию и иллюстрации к ней на тему «Роль азотсодержащих гетероциклов в медицине».

Табакокурение и наркомания — угроза жизни человека

(Дополнительный материал к главе 10)

Табакокурение

Вреднейшие привычки современного человека непосредственно связаны с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, и прежде всего с никотином.

Курение табака — вредная привычка. Её можно охарактеризовать как систему действий, выражающих болезненное пристрастие человека к наркотическому веществу — никотину, который содержится в табаке.

Табак — многолетнее травянистое растение из семейства паслёновых (латинское название — *Nicotiana tabacum*), выращиваемое обычно как однолетнее. Родина табака — тропическая Америка. Для изготовления табачных изделий используют листья растений.

Немного истории. В Европе табак стал известен после возвращения из Южной Америки второй экспедиции Колумба (1496 г.), которая привезла с собой семена табака. Участники экспедиции Колумба с удивлением наблюдали, как индейцы сворачивали листья какого-то растения, поджигали их и вдыхали дым. Обычай курить табак был новым для европейцев. Первоначально табак выращивали как декоративное растение, цветы которого собраны в красивые белые, красные или розовые соцветия. Его распространение ускорилось, как только табак стали использовать для курения. Вред курения некоторыми европейцами был понят сразу. Однако большинство людей сочли табак целебным средством. В Европе в то время свирепствовали чума и сифилис, и табак считался ценным и полезным как новое лечебное средство против эпидемии этих страшных болезней. Табаком люди окуривали себя и помещения. Позже его объявили средством, эффективным для лечения многих других болезней. Курение даже в конце XIX в. считалось вредным лишь для очень нервных, истощённых и ослабленных людей. Быстрое распространение табака в Европе связывают со следующим фактом. Посол Португалии в Пари-

же Жак Нико (отсюда латинское название растения — *Nicotiana*, а основного действующего вещества табака — никотин) преподнёс табак в 1560 г. французской королеве Екатерине Медичи, страдавшей мигренями, в качестве средства, способного лечить головную боль. После этого табак вошёл в моду — сначала в виде порошка, который нужно было нюхать, а затем в качестве курительного средства. В более консервативной Англии табак встретил негативное отношение, курение табака здесь в XVI–XVII вв. было под строгим запретом, возможно потому, что это веяние исходило от смертельных врагов Англии — испанцев и постоянных её соперников — французов. Спустя несколько десятилетий и во Франции осознали вред неумеренного курения табака. Против употребления табака начала выступать католическая церковь. В 1692 г. в городе Сантьяго были живьём замурованы в стены пять монахов за то, что курили у дверей церкви вместо присутствия на богослужении. В 1680 г. король Людовик XIII запретил свободную продажу табака, но разрешил его получение для лечебных целей в аптеках.

Однако запрещение табака было недолгим: во-первых, власти оказались бессильны противостоять его распространению, во-вторых, они поняли, что из курения можно извлечь пользу для казны. Первой монополию на табак ввела Испания, за ней — Англия и другие страны. Посевы табака стали расширяться, появились первые табачные фабрики — увеличилось промышленное производство. Одновременно развивалась и культура потребления табака. В моду вошли трубки для курения, элегантные шкатулки для табака — табакерки — из благородных металлов и дорогостоящих материалов, украшенные драгоценными камнями.

В Россию это «богомерзкое зелье» было завезено в XVI в. иностранными купцами. Курение табака было отрицательно встречено духовенством и царской властью, так как считалось признаком развращения нравов и средством, губительным для здоровья. Курение было причиной частых пожаров, что влекло за собой чрезвычайно строгие наказания курильщиков и издание строжайших указов о запрете на употребление табака. Так было до царствования Петра I, который, пристрастившись к курению в Европе, отменил запрет на употребление табака и одновременно ввёл налог на его продажу в пользу казны. Позже Екатерина II в 1763 г. издала высочайший манифест о разведении табака в России. В итоге табак стал традиционной сельскохозяйственной культурой, а табачные изделия прочно вошли в быт многих людей.

Влияние курения на организм человека. Многочисленными исследованиями, проведёнными в нашей стране и за рубежом, установлено вредное влияние курения табака на здоровье человека.

Широкое распространение курения связано со способностью содержащегося в табаке вещества — никотина — оказывать на центральную нервную систему своеобразное эйфорическое действие, которое сводится к приятному возбуждению, временному душевному подъёму. Такое действие табака связано со способностью никотина хорошо растворяться в воде, спирте, жирах. Никотин легко поглощается клетками слизистых оболочек и даже неповреж-

дённой кожи, в том числе и людей, находящихся рядом с курильщиками. Поэтому курение с одновременным приёмом алкоголя значительно усиливает вредное воздействие на организм. Во многих странах введён запрет на курение в офисах, общественных местах, кафе и ресторанах. **Никотин — сильнейший яд.** Смертельная доза составляет примерно 1 мг на 1 кг веса тела. Медики считают, что **начало курения — это начало дороги к смерти.** Если в одной сигарете содержится 1,0–3,5 мг никотина, то в 20 сигаретах его — 20–50 мг. Курение является сухой возгонкой табака.

Систематическое, даже умеренное, курение наносит вред здоровью человека, в первую очередь сердечно-сосудистой системе и органам дыхания. У заядлых курильщиков часто наблюдается уменьшение кровотока, особенно в области нижних конечностей, заканчивающееся их гангреной и ампутацией. Особенно грозным последствием курения является рак. Считается, что курящие люди заболевают раком лёгких примерно в 30 раз чаще, чем некурящие, причём мужчины погибает от рака лёгких в 3–4 раза больше, чем женщины. В 6–10 раз чаще у курящих бывает рак гортани, в 2–6 раз — рак пищевода.

Образующийся при курении дым содержит, кроме никотина, более 800 других веществ. Среди них нет ни одного соединения, полезного для организма! Отметим, что **доза 4 мг никотина вызывает интоксикацию организма, а доза 60–70 мг может быть смертельной.**

Никотин — вещество, специфически действующее на вегетативную и центральную нервную систему. Сначала он усиливает протекающие в них процессы, прохождение нервных импульсов, а в повышенных и особенно в больших дозах — парализует их. Так, в 1936 г. в городе Ницце (Франция) на соревнованиях курильщиков победитель, выкуривший 60 папирос, сразу после установленного «рекорда» умер.

Курение осложняет и обостряет многие другие болезни. Одним из осложнений курения считается также язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, которая у курильщиков встречается в 12 раз чаще, чем у некурящих. **Очень вредно курение для детей и подростков.** Их неокрепший организм страдает особенно сильно, даже если на некотором отрезке времени это не очень заметно внешне.

Приведём некоторые факты.

- Подсчитано, что 1 кг табака при сгорании даёт 40–70 г табачного дёгтя. Выкуривая ежедневно пачку сигарет, курильщик в течение года потребляет около 800 г дёгтя.

- Большую опасность для организма курящего человека представляет радиоактивность табачного дыма, содержащего полоний-210, который служит причиной развития рака лёгких.

- Даже сигареты с фильтром не задерживают полностью никотин (только около 20 %) и мышьяк, вследствие чего они попадают в организм.

- Установлено, что пребывание в течение часа в одной комнате с курящим человеком действует на организм некурящего, как четыре выкуренные сигареты.

- Доказано, что продолжительность жизни курильщиков значительно короче, чем некурящих.

В настоящее время во всех странах мира идёт активная кампания за принятие мер, запрещающих курение.

Наркомания

Наркомания (от греч. *narkē* — «оцепенение», *mania* — «безумие») — болезненное влечение, пристрастие к употреблению наркотиков, приводящее к тяжёлым нарушениям физиологических и психических функций организма и к смерти.

Наркотики (от греч. *narkōticos* — «приводящий в оцепенение», «одурманивающий») — природные и синтетические вещества, вызывающие наркоманию, эти вещества занесены в специальный список Госнаркоконтроля России.

Немного истории. Вещества, которые сейчас называют наркотиками, человеку известны давно. Шумеры знали об усыпляющем действии млечного сока мака. Древние египтяне готовили из мака снотворное зелье. Этрускам, эллинам и римлянам были ведомы разные маковые снадобья, которые использовали как снотворное и для снятия боли. Бедуины, отправляясь в дальний переход, запасались бангом — смолой, известной сейчас под названием марихуаны или гашиша. Смолу курили, желая снять психическую нагрузку, вызванную однообразным пейзажем пустыни. Мексиканские индейцы перед началом ритуальных танцев доводили себя до экстаза добавлением в еду грибов и стеблей кактусов, содержащих наркотические вещества. Шахтёры Боливии издавна получали часть жалования не деньгами, а листьями растений, содержащих кокаин, которые они жевали и курили, что помогало им забыть-ся после изнурительной работы под землёй. История даёт множество примеров употребления наркотических веществ. С начала XIX в. началось выделение их в чистом виде и синтез.

1. Опиаты (от греч. *opion* — «маковый сок») — наркотические вещества, выделяемые из мака, а также их производные, относящиеся к группе наиболее опасных наркотиков, — **морфин, кодеин и героин**. Опиаты вызывают состояние созерцательной эйфории и существенно снижают двигательную активность. При употреблении опиатов довольно быстро развивается привыкание и связанная с этим потребность в увеличении дозы наркотика в 10 раз. Появляется психическая и физиологическая зависимость от наркотика как тяжёлое заболевание: с болями в животе и ломотой в суставах, слезотечением и насморком, сердечной аритмией, ощущением удушья, одышкой. Трудности при лечении этого вида наркомании связаны с сильной зависимостью от опиатов. Больного нельзя сразу лишить привычного наркотика — он может умереть!

2. Психостимуляторы. В эту группу наркотиков входят: **амфетамин, кокаин, эфедрин, мескалин** и др.

Все эти вещества вначале как бы повышают психическую активность, яркость восприятия, снимают ощущение усталости и сонливости, подавляют чувство голода, но затем возникает привыкание, и требуются всё большие

дозы для достижения эффекта. В повышенных дозах они вызывают раздражительность, бессонницу, тревогу. Вызываемая эйфория сопровождается двигательной активностью и учащённым сердцебиением. При употреблении этих наркотиков истощается центральная нервная система (ЦНС). В отсутствие наркотика (а потом даже и при его присутствии) развивается сонливость, подавленное состояние, иногда склонность к самоубийству. Одновременно наблюдается нарушение сердечного ритма, мышечная слабость, истощение организма.

3. Психотомиметики (галлюциногены) — природные и синтетические вещества, вызывающие зрительные и слуховые галлюцинации. Они вызывают психическую зависимость, тяжёлые и, как правило, необратимые изменения сознания, приводя человека к неизлечимым психическим заболеваниям. Вещество **диэтиламидлизергиновая кислота**, более известное под названием **LSD (ЛСД)**, гораздо сильнее, чем другие галлюциногены, причём характер его воздействия на ЦНС во много раз разрушительнее.

Употребление любых наркотиков делает жизнь человека короткой, невыносимой, зависимой от них. Постоянное стремление достать наркотика приводит к криминальным действиям. Дети наркоманов в большинстве случаев рождаются неполноценными. Наркомана подстерегает и такая опасность, как СПИД.

Поэтому все страны мира принимают серьёзные правовые документы и антинаркотические программы. В ряде азиатских стран за хранение и распространение наркотиков применяется смертная казнь.

Вы должны чётко осознать всю опасность такого явления, как наркотики, и занять твёрдую позицию против их употребления, если не хотите лишиться себя жизни, достойной человека.

Практическая работа

4

Решение экспериментальных задач по теме «Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»

Цель работы: научиться самостоятельно составлять план проведения опытов и осуществлять экспериментально-исследовательскую деятельность.

Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами и правила нагревания.

Ход работы

Задания этой практической работы выполняют по двум вариантам.

Задача 1. Проведение реакций, характерных для органических веществ.

Пользуясь реактивами, подготовленными для работы, проделайте опыты, требующие знания химических свойств предложенных органических веществ. Запишите соответствующие уравнения химических реакций, укажите их признаки:

вариант 1 – формалин;

вариант 2 – глицерин.

Задача 2. Распознавание веществ по физическим свойствам и с помощью качественных реакций.

Определите, в какой из двух пронумерованных пробирок находится каждое из предложенных веществ. Запишите уравнения химических реакций, отметьте признаки и условия их протекания:

вариант 1 – формальдегид, муравьиная кислота;

вариант 2 – уксусная кислота, муравьиная кислота.

Задача 3. Подтверждение опытным путём наличия в составе выданных веществ атомов углерода и водорода:

вариант 1 – в полиэтилене;

вариант 2 – в парафине.

Задача 4. Получение веществ.

Пользуясь подготовленными реактивами, получите одно из веществ:

вариант 1 – уксусную кислоту из ацетата калия;

вариант 2 – уксусный альдегид из этилового спирта.

Задача 5 (дополнительно).

Вариант 1. Налейте в пробирку 1–2 мл этилового спирта, прибавьте столько же раствора перманганата калия и несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора? Какое вещество обнаруживается по запаху? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Вариант 2. Нагрейте в пробирке немного смеси этилового спирта, серной кислоты (1:1) и поваренной соли. Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на зелёную окраску пламени. Какое вещество горит таким пламенем? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Отчёт о работе оформите в произвольной форме.

Глава 11. Жиры

Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших (жирных) насыщенных (предельных) и ненасыщенных (непредельных) карбоновых кислот. Для их изучения важно вспомнить особенности строения трёхатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.

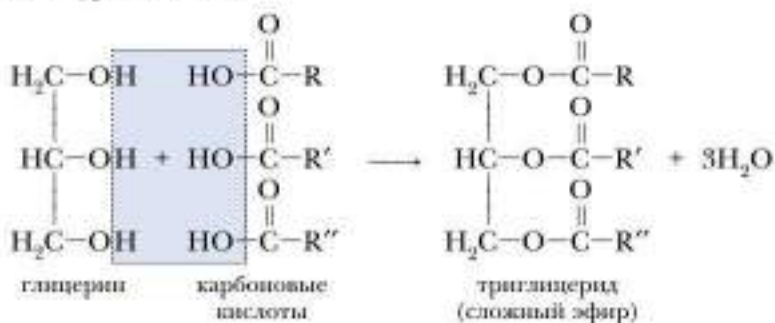
§ 31

Жиры – триглицериды: состав, строение, свойства

? Какие вещества в быту называют жирами? Приведите примеры.

Жиры состоят главным образом из *триглицеридов* – сложных эфиров, образованных трёхатомным спиртом глицерином и тремя остатками карбоновых кислот.

Реакцию получения сложного эфира триглицерида можно выразить следующим уравнением:



Строение жиров впервые было установлено французским химиком М.Э. Шеврёлем в 1813 г. Нагревая жир с водой в присутствии щёлочи, он получил глицерин и смесь различных карбоновых кислот.

Чаще всего это *предельные* кислоты: пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, а также *непредельные*: олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$,

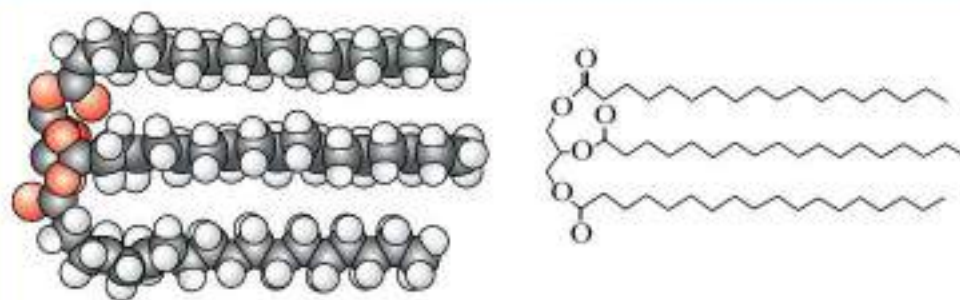


Рис. 57. Модель молекулы и структурная формула тристеарина

линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$. Встречаются также жиры, содержащие остатки низших кислот, например масляной кислоты C_4H_7COOH и др. На рисунке 57 представлена модель молекулы и структурная формула тристеарина.

Общая классификация жиров представлена в таблице 17.

Таблица 17. Общая классификация жиров

Жиры	Примеры	Происхождение	Остатки карбоновых кислот
Твёрдые	Говяжье, баранье, свиное сало, китовый, тюлений жир, сливочное масло и др.	Преимущественно животное (искл. – кокосовое масло, масло какао)	Преимущественно предельные
Жидкие (масла)	Подсолнечное, оливковое, маковое, рапсовое, хлопковое масла и др.	Преимущественно растительное (искл. – рыбий жир)	Преимущественно непредельные

Физические свойства жиров. Обычно плотность жиров меньше, чем плотность воды, жиры нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях – бензоле, бензине, керосине и т. п. Температура плавления жиров зависит от состава остатков жирных кислот. С повышением количества остатков непредельных кислот температура плавления жиров понижается.

Различия в свойствах жиров объясняются их разным составом. Жиры, в состав которых входят остатки предельных жирных кислот, при обычной температуре – *твёрдые* (например, свиной жир). Если в состав жиров входят преимущественно остатки непредельных кислот, такие жиры – *жидкие* (рис. 58).



Рис. 58. Растительное масло



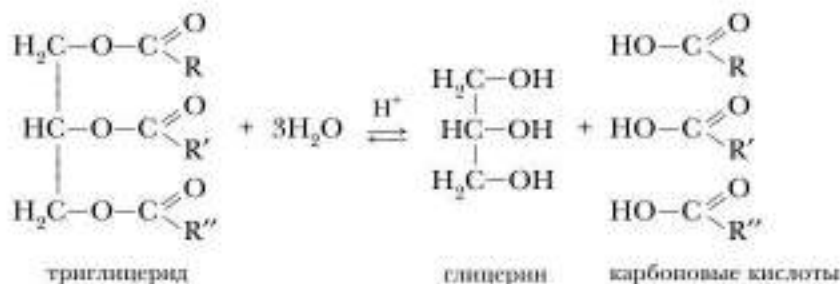
Рис. 59. Маргарин

Большинство жиров и масел представляют собой сложные смеси триглицеридов. Поэтому они плавятся не при определённой температуре, а постепенно размягчаются. Какао-масло (важнейшая составляющая шоколада) почти однородно по составу. Каждая молекула образующего его триглицерида содержит один остаток олеиновой кислоты и два — стеариновой или пальмитиновой. Такая однородность определяет наличие у него определённой температуры плавления 34 °С.

Химические свойства жиров. Химические свойства жиров во многом определяются степенью насыщенности кислот, образующих глицериды.

1. Общее свойство всех сложных эфиров — гидролиз. Подобно сложным эфирам, жиры гидролизуются как в кислой, так и в щелочной среде.

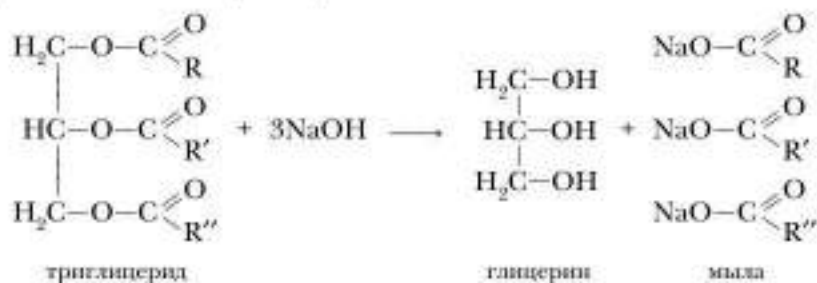
Гидролиз жира в *кислой* среде:



Многочисленные процессы гидролиза жиров постоянно протекают в клетках организма человека под влиянием *ферментов*. Продукты гидролиза — глицерин и карбоновые кислоты — всасываются ворсинками кишечника. Из них образуются новые молекулы жиров, необходимых организму.

В щелочной среде происходит процесс *омыления* жиров.

Омыление жиров щелочами (NaOH, KOH) – щелочной вид гидролиза: кроме глицерина, получают натриевые (калиевые) соли соответствующих карбоновых кислот (мыла):

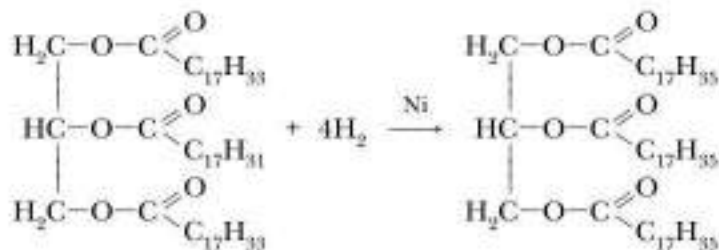


Омыление жиров проводят в различных условиях с применением катализаторов, которые содействуют эмульгированию жиров.

В промышленности гидролиз природных жиров проводят при нагревании (200 °С) и давлении (22,5 МПа) в специальных аппаратах – автоклавах. В результате гидролиза получают карбоновые кислоты, глицерин, мыла. Для приготовления мыла карбоновые кислоты нагревают с раствором соды. В результате образуются натриевые соли карбоновых кислот.

2. Реакции гидрирования. В реакции гидрирования вступают жидкие жиры, содержащие остатки *непредельных кислот*, т. е. остатки, содержащие одну или несколько двойных связей. Это – причина реакции присоединения.

Реакция гидрирования – это присоединение водорода по месту разрыва π-связей в присутствии катализатора. Для этого водород под давлением пропускают через нагретую смесь масла и измельченного катализатора (Ni). В результате жидкий жир превращается в твердый, например:



На практике реакцию гидрирования не доводят до конца, а только частично уменьшают число двойных связей в молекулах. В процессе гидрирования жидких жиров (растительных масел) получают твердую массу, которая называется саломас. В пищевой промышленности (для производства маргаринов, арахисового масла и др.) саломас эмульгируют со сливочным маслом или другими натуральными жирами и молоком, добавляют пищевые ароматизаторы, красители и др. (рис. 59). Саломас используют также в производстве мыла.

Задание. Приведите примеры жиров растительного и животного происхождения, которые входят в рацион вашего питания.

3. Окисление (прогоркание) жиров. При хранении на свету жидкие и твёрдые жиры, содержащие остатки непредельных карбоновых кислот, окисляются за счёт двойных связей. Последние при дальнейшем окислении превращаются в кислоты с короткими цепями (типа масляной), обладающие неприятным запахом, обуславливающие эффект прогоркания. Особенно легко окисляются (прогорают) масла (льняное, ореховое, конопляное, маковое и др.), богатые кислотами, содержащими две и три кратные связи. Такие масла называются *высыхающими*, при окислении на воздухе они образуют прочную плёнку. Это свойство лежит в основе производства *олифы*, а также масляных красок, используемых для отделочных работ и в живописи.

Жиры играют огромную роль в жизни человека:

- а) как составные части структур клеток организма, выполняющие энергетическую и строительную биологические функции;
- б) как важнейшие питательные вещества и обязательный компонент пищи;
- в) как сырьё для производства мыла, высыхающих масел, лака, красок, олифы, а также пищевых продуктов.

Выводы

1. Среди многочисленных групп различных органических веществ важное место принадлежит жирам, состоящим главным образом из триглицеридов. Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших (жирных) карбоновых кислот.
2. Триглицериды имеют как животное, так и растительное происхождение. В первом случае остатки карбоновых кислот, входящие в их структуру, имеют преимущественно насыщенный характер, во втором – ненасыщенный.
3. Свойства жиров определяются их строением, а различия – различным составом остатков карбоновых кислот.
4. Химические свойства жиров зависят от степени насыщенности кислотных остатков. Для них характерны реакции гидролиза, омыления и окисления.
5. Жирам свойственны не только важные биологические функции, они нашли широкое применение в промышленности.

Основные понятия

Жиры • Этерификация • Гидролиз • Гидрирование • Омыление • Биологические функции жиров

Вопросы и задания

1. Приведите примеры реакций, характерных для жиров.
2. Почему в составе пищи человека непременно должны содержаться жиры?
3. Составьте уравнение реакции получения тристеарина. Как вы объясните, почему тристеарин не растворяется в воде?
4. Среди продуктов перегонки нефти немалое значение имеют различные смазочные масла. Сравните их по химической природе, строению и свойствам с растительными маслами (подсолнечным, льняным и др.).
5. Как с позиций состава триглицеридов объяснить то, что растительные масла при обычных условиях преимущественно жидкие, а животные — твёрдые?
6. Как известно, верблюды способны оставаться без воды до полутора месяцев. Каким образом они сохраняют выносливость? Потребности в воде и энергии удовлетворяются за счёт сжигания жира, содержащегося в горбах (масса жира достигает 120 кг). Рассчитайте, сколько воды образуется в организме животного, если условиться, что весь жир состоит из триглицерида стеариновой кислоты и процесс окисления идёт полностью.
7. Пользуясь дополнительной литературой и другими источниками информации, соберите материал для составления web-страницы по теме «Жиры». Подготовьте конспект, соответствующее сообщение и мультимедийную презентацию.

Жиры в жизни человека и человечества (Дополнительный материал к главе 11)

Жиры выполняют разнообразные **биологические функции**.

Одна из главных функций жиров — энергетическая. По теплотворной способности жиры более чем в два раза превосходят белки и углеводы. Это действительно так. Однако в энергоснабжении организма принимают участие не только жиры, но и углеводы, белки и карбоновые кислоты.

Роль жиров в организме человека не исчерпывается их энергетической функцией. Им также присуща пластическая, или строительная, функция — они входят в состав структур клеток. Жиры на микро- и макроуровне служат теплоизолятором (слой подкожной клетчатки). Их присутствие в организме абсолютно необходимо, поскольку они используются для синтеза гормонов (простагландинов), участвующих в проведении нервных импульсов. Употребление пищи без жира ведёт к нарушениям работы центральной нервной системы и ослаблению иммунитета.



Рис. 60. Оливковое масло — источник полезных жиров.

Жиры как питательные вещества.

В ограниченных количествах жиры присутствуют практически во всех продуктах питания. При правильном питании не менее трети жиров пищи должны иметь растительное происхождение (рис. 60). Жидкие жиры, подобно витаминам, обязательно должны поступать в натуральном виде, с пищей. Однако избыток твёрдых насыщенных жиров из-за высокой плотности оседает на стенках кровеносных сосудов, что ведёт к развитию атеросклероза.

Вы уже изучили реакцию гидрирования жиров, в результате которой растительные масла превращаются в твёрдые. Надо иметь в виду, что не только маргарины, но и сливочное масло имеет сложную рецептуру, в состав которой входят как натуральные продукты, так и различные добавки, в том числе красители и консерванты (давно известным консервантом является соль). Необходимость последних связана со способностью жиров к прогорканию. Для употребления в пищу пригодны не все жиры.

Важно отметить, что обилие новых продуктов не всегда обеспечивает повышение качества питания. Необходимо ориентироваться в содержании этикеток продуктов. Например, популярная в последние годы лапша быстрого приготовления делается не на дорогом подсолнечном или кукурузном масле, а на дешёвом пальмовом жире. Таким образом, пальмовый жир, несмотря на экзотичность названия, делает эту лапшу вредной для здоровья.

Жиры, подобно углеводам и белкам, относятся к химическим соединениям, которые не синтезируют на химических предприятиях, а получают из природных, растительных и животных источников. В то же время они используются с давних пор, и очень широко, в качестве сырья. Сегодня в мире производят десятки миллионов тонн жиров, одна треть из которых используется в технических целях: для производства карбоновых кислот и глицерина, мыла и косметических средств, масляных красок и других материалов.

Некоторые из них с глубокой древности применяли для освещения помещений. Масляные лампы самых разных конструкций заменили сальные свечи, на смену которым в свою очередь пришли стеариновые и парафиновые. Сама возможность изготовления стеариновых свечей (1825 г.) была обусловлена успехами в области осуществления промышленного гидролиза жиров.

Из животных и растительных жиров на протяжении столетий получали мыла (соли высших жирных кислот). В качестве щёлочи использовали вытяжку из золы растений или соду.

Мыло было известно ещё в Древнем мире. Однако использовали его не по назначению: в Вавилоне — в качестве лекарственного средства, в Древнем

Риме — как заменитель современных лаков для укладки волос. Мыло попало в Рим от галлов — охотничьих племён, населявших территорию Франции. Предполагают, что его открытие было сделано хозяйками, бравшими для стирки золу из очага. Видимо, они первыми заметили, что зола, оставшаяся после поджаривания мяса на вертеле, отстирывала бельё особенно хорошо. По некоторым данным, на территории Древней Руси, где существовал культ бани, промышленное производство мыла было налажено лишь в XVIII столетии. В Средние века во многих европейских странах с мылом дело обстояло очень плохо. Во Франции к его производству обратились лишь в конце XVII в. Причём этой проблемой интересовался «король-солнце» Людовик XIV. И не случайно. Именно во Франции, располагавшей в то время большим количеством кустарных парфюмерных производств, были разработаны многочисленные рецепты изготовления душистого мыла.

Применение жиров связано также с использованием высыхающих масел для изготовления художественных красок.

До XIV в. художники писали красками, растёртыми на яичных или клеевых эмульсиях, — темперой. Фламандские художники братья Ван Эйк первыми обратились к живописи красками, растёртыми на масле. Краски медленно сохли, но существенно расширяли возможности художников. И последние прилагали огромные усилия для усовершенствования масляных красок. Ещё в XIX столетии по инициативе художников проводились конкурсы для химиков на создание новых красок.

Термин «углеводы» вам знаком давно: без углеводов невозможно существование живой природы. Они играют огромную роль в обмене веществ всех живых организмов. Их образование в клетках зелёных растений в процессе фотосинтеза является главным способом «усвоения» и запасания солнечной энергии. Именно за счёт этой энергии и существует всё живое на Земле, в том числе человек.

§ 32

Классификация углеводов. Глюкоза: строение, свойства, применение

- ? Какие вещества, принадлежащие к классу углеводов, вам известны? Что вы знаете о функциях этих веществ в организме человека? Как называется процесс, в результате которого на Земле образуются углеводы? Что вы знаете о нём из курсов биологии и химии?

Углеводы — обширная группа органических веществ, играющих исключительно важную роль в природе.

В химии все углеводы делят на две большие группы (рис. 61) — **простые углеводы** — *моносахариды (монозы)* и сложные углеводы. Название моносахарида зависит от числа атомов углерода в его молекуле. К корню названия добавляется суффикс *-оза*. Так, например, если молекула углевода содержит пять атомов углерода, он называется *пентозой* (к ним относятся рибоза и дезоксирибоза), если шесть — *гексозой* (глюкоза, фруктоза).

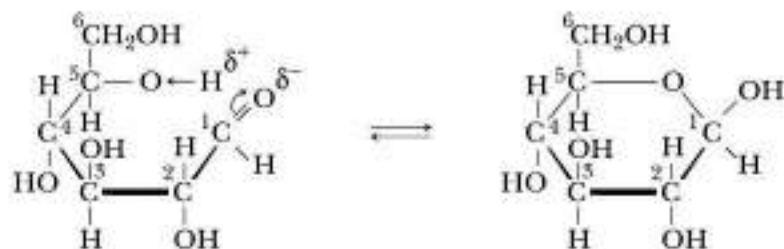
Сложные углеводы в свою очередь подразделяются на две большие группы — *олигосахариды* (от греч. *oligos* — «немногий») и *полисахариды*, содержащие более десяти остатков молекул моносахаридов. Простейшими олигосахаридами являются *дисахариды* (например, сахароза). Полисахариды (полиозы) — это крахмал и целлюлоза.



Рис. 61. Классификация углеводов

Уникальность структуры углеводов, и в первую очередь глюкозы, обусловлена наличием в их молекулах гибких цепочек углеродных атомов, соединённых с карбонильными и гидроксильными группами, способных к обратимым внутримолекулярным взаимодействиям, образованию циклов и множества изомеров (у глюкозы их 70!).

Если учесть, что карбонильная группа глюкозы может взаимодействовать с одним из собственных гидроксидов, легко представить себе, что молекулы линейного строения, существующие в *альдегидной форме*, могут приобретать *циклическую форму*:



Установлено: если во время внутреннего вращения молекулы альдегидная группа приблизится к спиртовой группе пятого атома углерода, происходит образование новой химической связи, которое приводит к возникновению замкнутого цикла. На месте карбонильной группы возникает карбоксильная, которую называют полуацетальной.

Возможность такого химического взаимодействия объясняется тем, что атом кислорода карбонильной группы несёт на себе частичный отрицательный заряд, а атом водорода спиртовой группы — частичный положительный заряд. В результате происходит разрыв π -связи карбонильной группы, к атому кислорода присоединяется водород, а кислород спиртовой группы замыкает шестичленный цикл с атомом углерода.

Такая перегруппировка атомов приводит к образованию прочного цикла. В результате в растворе глюкозы подавляющее большинство молекул имеет циклическое строение. Альдегидная форма характерна для очень незначительной части её молекул (рис. 62).

Поскольку гидроксильные группы взаимно отталкиваются, они располагаются не по одну, а по обе стороны плоскости кольца. Следовательно, над и под плоскостью кольца происходит чередование протонов и OH-групп (такое строение оказывается наиболее энергетически выгодным).

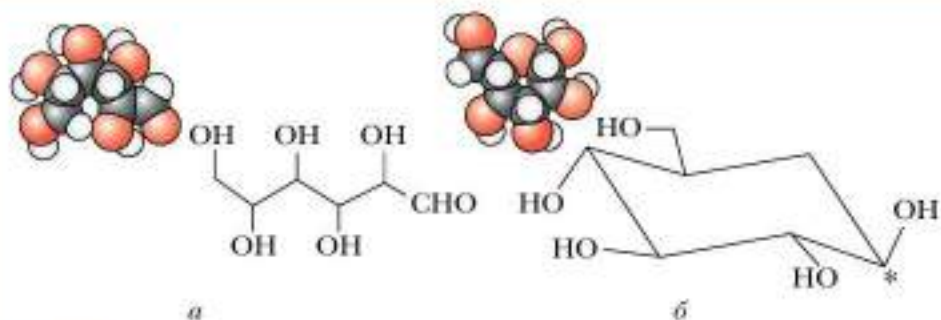
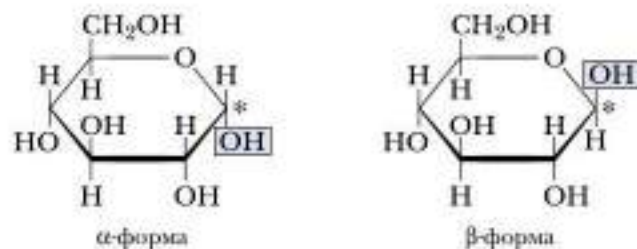
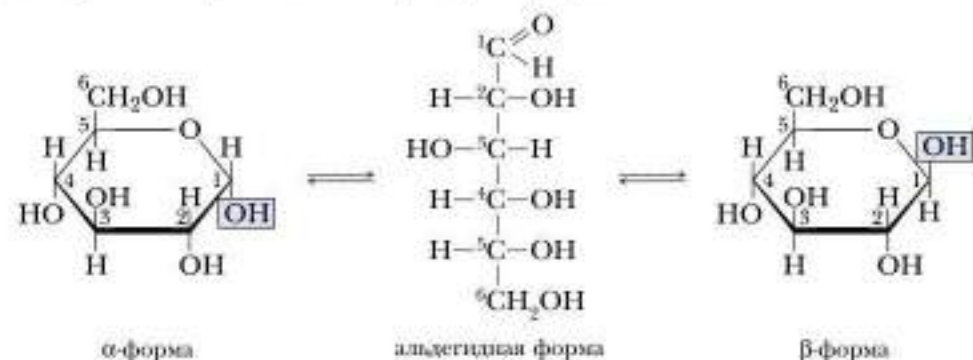


Рис. 62. Модели молекул и структурные формулы глюкозы:
a – альдегидная; *b* – циклическая

Образовавшаяся в результате замыкания цикла новая гидроксильная группа у первого атома углерода (он обозначен звёздочкой) может занимать в пространстве два положения – над или под плоскостью кольца. Она делает этот атом **асимметрическим**. Именно поэтому возможно существование двух циклических форм: *α*-формы и *β*-формы глюкозы как её изомеров:



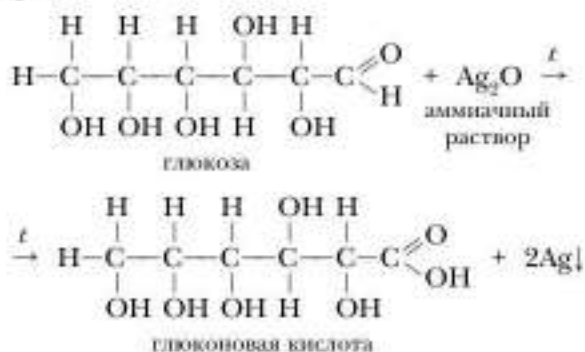
Обычная кристаллическая глюкоза – это *α*-форма. В растворе более устойчива *β*-форма. Их взаимопревращения в растворе происходят через промежуточное образование альдегидной формы:



Глюкоза β -формы энергетически более устойчива. Поэтому в растворах при установившемся подвижном равновесии на неё приходится более 60 % молекул. Доля альдегидной формы в равновесии незначительна. Это и объясняет отсутствие взаимодействия с фуксинсернистой кислотой.

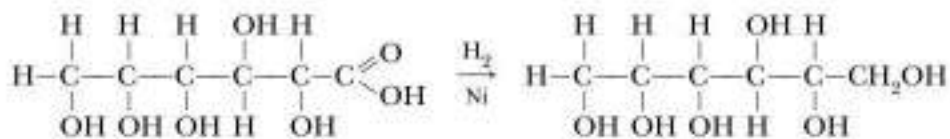
Химические свойства глюкозы

1. Как альдегид глюкоза окисляется аммиачным раствором оксида серебра:



Проблема. Реакция «серебряного зеркала», как у альдегидов, является качественной реакцией и на глюкозу. Почему?

2. Альдегидная группа способна не только к окислению, но и к восстановлению. **Восстановление альдегидной группы глюкозы** в спиртовую возможно, например, под действием водорода в присутствии катализатора. При этом образуется шестнадцатый спирт – *сорбит*:

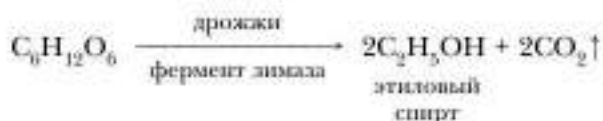


Сорбит используется как заменитель сахара при заболевании диабетом, как исходное вещество для синтеза витамина С.

3. Как многоатомные спирты глюкоза взаимодействует со свежеприготовленным **гидроксидом меди (II)** без нагревания, при этом образуется раствор ярко-синего цвета, а также с **кислотами** с образованием сложных эфиров. Реакция с гидроксидом меди (II) также является *качественной реакцией на глюкозу*.

4. **Процессы брожения**, проходящие под действием органических катализаторов (ферментов, вырабатываемых микроорганизмами), – важное, широко используемое свойство глюкозы. Из различных видов брожения выделим два.

- *Спиртовое* (суммарное уравнение):



Как известно, при брожении виноградного сока образуется вино: молекулы глюкозы превращаются в молекулы винного спирта под влиянием ферментов.

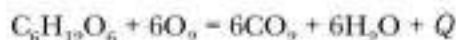
- *Молочнокислое*:



Образующаяся *молочная кислота* — вещество с двойственными химическими свойствами, поскольку оно сочетает в себе спиртовую и карбоксильную группы. Молочнокислое брожение происходит при скисании молока (рис. 63), квашении огурцов, капусты, приготовлении силоса для животных. Накапливаясь в заквашенных продуктах, молочная кислота создаёт кислую среду, которая предупреждает развитие процессов гниения белков и других веществ.

Превращения глюкозы в организме человека. Глюкоза занимает одно из центральных мест в обмене веществ в организме человека. Растворимость глюкозы в воде обеспечивает её транспортировку по клеткам и тканям организма. Сложные углеводы (сахар, крахмал), попадающие в организм человека с пищей, под влиянием ферментов расщепляются тоже до глюкозы, которая всасывается через ворсинки кишечника. Попадая в кровь, она поступает в ткани организма, где используется как источник энергии и строительный материал для синтеза аминокислот, жиров, гликогена.

В качестве источника энергии в организме человека используется до 70 % имеющейся глюкозы. Она окисляется в клетках организма кислородом, поступающим в процессе дыхания:



Важно, что процесс окисления протекает постепенно, через последовательные стадии. Энергия запасается в образующихся молекулах АТФ.



Рис. 63. Кисломолочные продукты

Выполняя функцию источника энергии для многочисленных процессов, протекающих в клетках организма, глюкоза является компонентом крови, концентрация которого должна сохраняться на строго определённом уровне (80–120 мг в 100 мл крови). Превышение такого уровня ведёт к нарушению углеводного обмена и развитию **сахарного диабета** — распространённой сегодня даже среди молодёжи болезни. Итак, в клетках и тканях организма человека глюкоза многофункциональна. Оперативно окисляется кислородом в процессе клеточного дыхания. При избытке её в крови глюкоза откладывается в печени в виде **гликогена**.

Получение и применение глюкозы. В промышленности глюкозу получают гидролизом полисахаридов — крахмала и целлюлозы.

Глюкоза находит широкое применение в текстильной промышленности при крашении и печатании рисунков; в изготовлении зеркал и ёлочных украшений; в пищевой промышленности; в микробиологической промышленности как питательная среда для получения кормовых дрожжей; в медицине при лечении самых разнообразных заболеваний, особенно при истощении организма.

Основные понятия

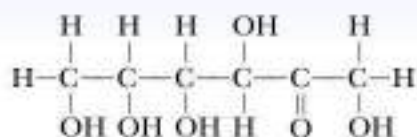
Простые углеводы (моносахариды) • Сложные углеводы (дисахариды, полисахариды) • Фотосинтез • Альдегидная и циклические формы молекулы глюкозы • Асимметрический атом углерода • α -, β -Формы глюкозы • Окисление, восстановление, процессы брожения глюкозы • Гликоген

Вопросы и задания

1. Приведите примеры углеводов основных групп.
2. Запишите формулу и охарактеризуйте строение и свойства глюкозы.
3. Какие особенности состава глюкозы определяют её роль в клеточном дыхании?
4. Охарактеризуйте роль глюкозы в организме человека.
5. Почему фруктоза является лучшим видом сахара для больных атеросклерозом при нарушениях жирового и холестеринового обмена? Дайте обоснованный ответ.
6. В двух пробирках находятся глюкоза и фруктоза. Предложите план их экспериментальной идентификации (определения).
7. Вычислите массу глюконовой кислоты, которая образуется при нагревании 7,2 г глюкозы с 5 г гидроксида меди (II).

Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах (Дополнительный материал к § 32)

Фруктоза (фруктовый сахар) — многоатомный кетонспирт:

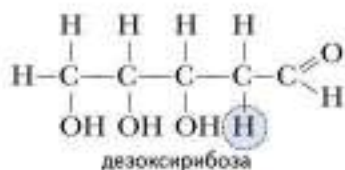
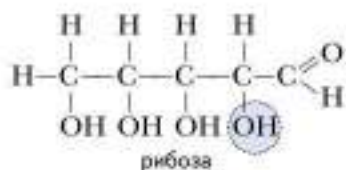


Это кристаллическое вещество — изомер глюкозы, самое сладкое из природных сахаров. Главный её источник — пчелиный мёд. В промышленных масштабах фруктозу получают из глюкозы кукурузного сиропа с помощью ферментов, позволяющих превращать один изомер в другой. Этот процесс экономически выгоден: из доступного, не очень дорогого сырья получают более сладкий сахар.

Применение фруктозы обусловлено двумя свойствами: она лучше других моносахаридов растворяется в воде и существенно слаще (в 1,7 раза) пищевого сахара. Фруктоза лучше, чем пищевой сахар (сахароза), удерживает воду, поэтому во избежание засахаривания её используют при изготовлении конфет и джемов.

Пентозы: рибоза ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) и дезоксирибоза ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$). Это белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, входят в состав нуклеиновых кислот. Дезоксирибоза является компонентом молекулы ДНК, являющейся основой генов — образований, ответственных за хранение и передачу наследственных признаков у всех живых организмов. Рибоза входит в состав различных РНК.

По составу дезоксирибоза отличается от рибозы (см. структурные формулы) отсутствием лишь одного атома кислорода (приставка *дез-* означает «удаление чего-либо»). Поэтому состав дезоксирибозы не отвечает формуле $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$.



Пентозы, подобно гексозам, существуют как в альдегидной, так и в циклической форме.



? В повседневной жизни мы постоянно имеем дело с сахаром. Что он представляет собой с точки зрения химии? Каковы его природные источники?

Сахароза – представитель олигосахаридов, дисахарид. Её структурная формула и модель молекулы показаны на рисунке 64.



Сахароза – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Она содержится в листьях и семенах растений. Много её в сладких плодах – персиках, грушах, дынях (до 13 %). Тростниковый сахар (в виде сиропа) был известен в Индии уже пять тысяч лет назад. Однако основными промышленными источниками сахарозы сегодня являются корнеплоды сахарной свёклы (содержание – до 27 %) и сахарный тростник (до 26 % в соке).

Промышленное получение сахарозы сводится к извлечению её из природного сырья с помощью воды с последующей очисткой и кристаллизацией. Сахароза занимает одно из ведущих мест по объёму производимых промышленностью чистых органических соединений. Пищевой сахар – продукт тщательной химической очистки. Он менее полезен, чем так называемый жёлтый сахар, сохраняющий большее количество природных примесей и весьма распространённый в европейских странах.

Проблема. В последнее время сахар часто называют «белой смертью». Это явное преувеличение. Сахар – весьма важный пищевой продукт, необходимый организму как источник энергии, однако его избыточное потребление вредно.

Важным химическим свойством сахарозы является **гидролиз**.

? Какая реакция называется гидролизом и к какому типу реакций она относится? Приведите пример.



1. Рассмотрите порядок выполнения опытов на рисунке 65. К раствору сахарозы прилейте несколько капель серной кислоты и прокипятите; образовавшийся раствор разделите на две части. Если произойдёт гидролиз, в полученном растворе можно будет обнаружить два разных моносахарида.

2. К первой части раствора добавьте 3–4 капли раствора медного купороса и 2 мл щёлочи, подогрейте. Образуется красный осадок оксида меди (I). Этот опыт подтверждает наличие в растворе молекул с альдегидной группой, т. е. молекул глюкозы.

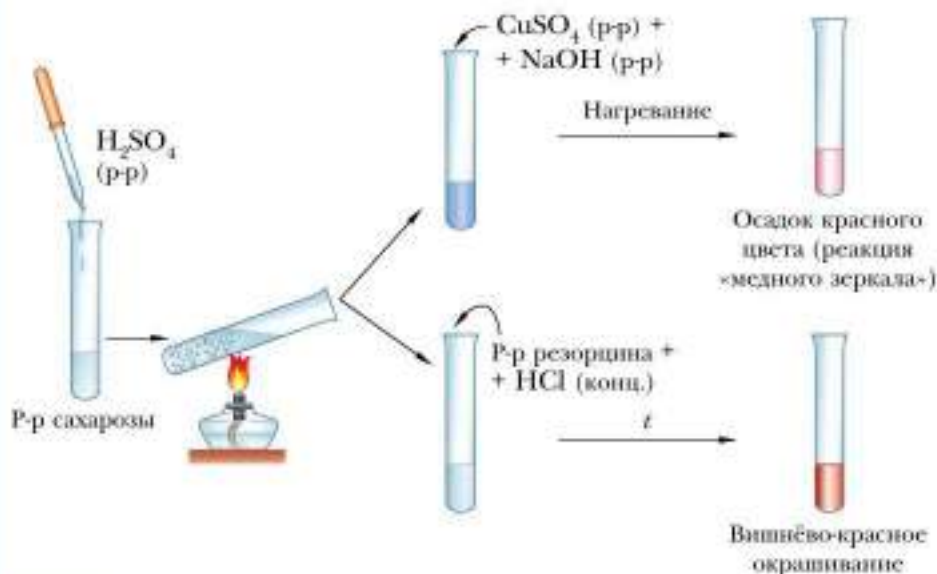
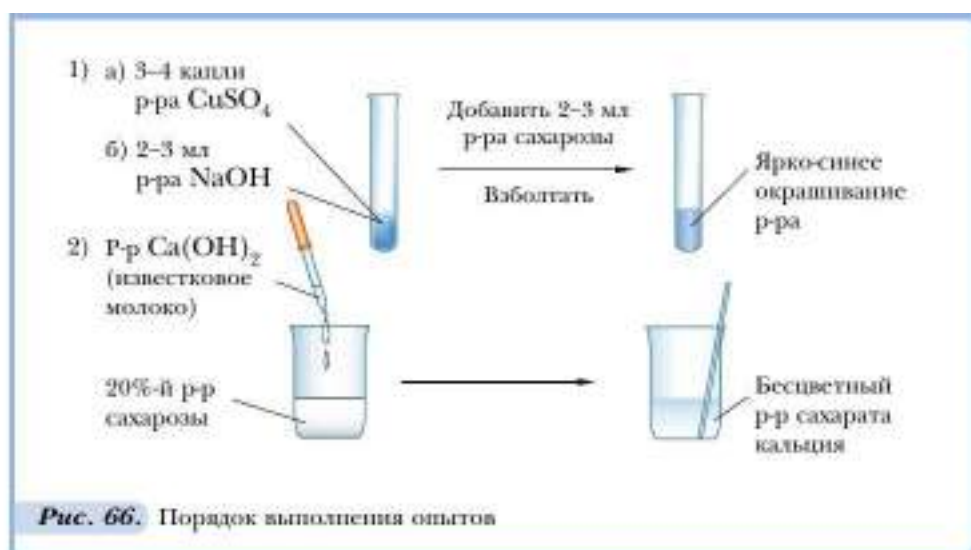


Рис. 65. Порядок выполнения гидролиза сахарозы



3. К другой части раствора прилейте несколько капель раствора резорцина¹ и добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты, при нагревании до начала кипения появляется вишнёво-красное окрашивание, подтверждающее наличие в растворе фруктозы, — это **качественная реакция на фруктозу (реакция Селиванова)**.

¹ *Резорцин* (1,3-диоксибензол) — бесцветное кристаллическое вещество, применяется в производстве красителей, резорцино-формальдегидных смол; является антисептиком. Реакция с резорцином проводится при его наличии в школьном кабинете химии.



изводстве пластмасс. Пластификаторы — вещества, улучшающие свойства пластмасс, например пластичность и эластичность. Сахароза также используется для приготовления некоторых лекарственных средств, сиропов и т. д.

Основные понятия

Строение молекул сахарозы • Гидролиз сахарозы • Альдегидная, кетонная группы • Образование эфиров • Сахараты

Вопросы и задания

1. Каково строение сахарозы? Приведите её структурную формулу.
2. В берёзовом соке содержится до 1,2 % сахарозы. Сколько сахара можно было бы получить из 100 л сока, если бы практический выход составлял 70 % от теоретически возможного?
3. Охарактеризуйте физические и химические свойства сахарозы. Запишите схему гидролиза сахарозы.
4. В литературе XIX в. часто упоминаются сахарные головы, которые продавались в бакалейных лавках (сахар в кусочках появился позднее). Подумайте, как их могли получать в промышленном масштабе.
5. Вычислите количество вещества и массу сахарозы, которую подвергли полному гидролизу, если было получено 7,2 моль глюкозы, а потери при получении составили 3 %.

- ? Какие области применения крахмала вам известны?
С помощью какой качественной реакции можно обнаружить крахмал?

Крахмал — один из важнейших полисахаридов, представляет собой белый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Вы сталкиваетесь с крахмалом каждый раз, когда чистите картошку: на высохшем невымытом лезвии ножа образуется беловатый поблёскивающий налёт — это и есть крахмальные зёрна. В промышленности крахмал получают именно из картофеля (содержание крахмала — до 24 %) или зёрен кукурузы (57–72 %). В горячей воде крахмальные зёрна набухают и образуют коллоидный раствор, называемый *крахмальным клейстером*. Крахмал не обладает сладким вкусом.

Строение крахмала. Крахмал является природным высокомолекулярным соединением — полисахаридом. Его общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Крахмал является смесью линейных (рис. 67, а) и разветвлённых (рис. 67, б) макромолекул, которые похожи на молекулы *гликогена* (рис. 67, в). Гликоген — основной запасной полисахарид человека и животных. Его называют «животный крахмал». Число повторяющихся звеньев (т. е. значение n) в различных молекулах варьируется от нескольких сотен до нескольких тысяч. Поэтому можно говорить только о *средней молекулярной массе* крахмала.

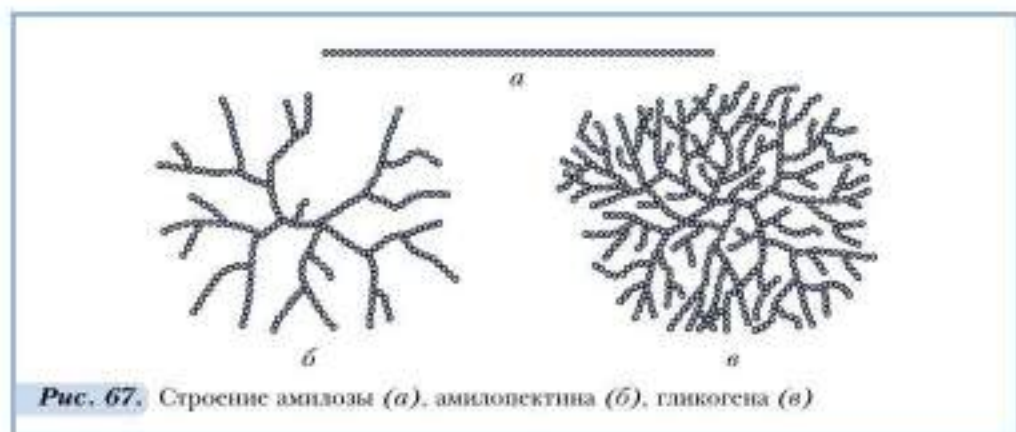


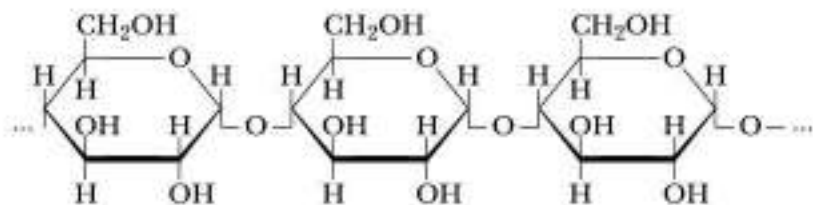
Рис. 67. Строение амилозы (а), амилопектина (б), гликогена (в)

- Качественная реакция на крахмал (иодная проба).** К 1–2 мл крахмального клейстера прибавьте 1–2 капли спиртового раствора иода. Наблюдайте появление синей окраски раствора. Затем нагрейте, а потом охладите раствор. При нагревании окрашивание исчезает, а при остывании вновь появляется. Как это можно объяснить?

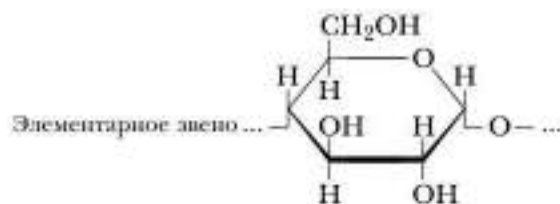
Причиной исчезновения при нагревании синего окрашивания — **иодной пробы на крахмал** — является следующее: в обычном состоянии молекулы крахмала свернуты в спирали. Поэтому внутри остаются полости, в которых могут размещаться молекулы йода, образующие комплексное соединение синего цвета. При нагревании оно разрушается, вследствие чего синяя окраска исчезает. При охлаждении раствора комплексное соединение образуется вновь и окрашивание восстанавливается.

Химические свойства. Подобно сахарозе, крахмал подвергается *гидролизу*.

В результате гидролиза крахмала образуется α -глюкоза. Отсюда можно сделать заключение, что макромолекулы крахмала состоят из остатков α -глюкозы:



Элементарным звеном макромолекулы крахмала является остаток α -глюкозы:



В элементарном звене макромолекулы от каждой молекулы глюкозы как бы отнята молекула воды.



1. Поместите в пробирку 10 капель крахмального клейстера, 2–3 капли раствора хлорида (сульфата) меди(II) и 8–10 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте, не доводя её до кипения. Происходит ли восстановление гидроксида меди(II) крахмалом? Почему образуется чёрный осадок? Каков его состав?

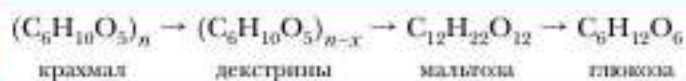
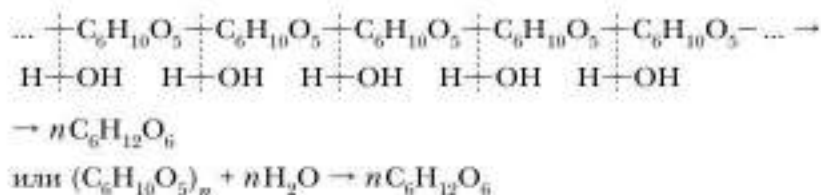
2. Кислотный гидролиз крахмала. Налейте в пробирку 4–5 мл крахмального клейстера, 1 мл 5–10%-го раствора серной кислоты и очень осторожно нагревайте на слабом пламени спиртовки так, чтобы не произошло обугливания. Когда раствор станет прозрачным, установите, произошёл ли гидролиз крахмала. Для этого

через 3–4 минуты отлейте шпешкой 3–4 капли гидролизата в пробирку, охладите и добавьте каплю раствора йода. Если образуется раствор желтоватого цвета, гидролиз крахмала закончен. В противном случае продолжайте нагревание и повторите пробу через 2–3 минуты.

3. Повторите первый опыт с гидролизатом. Для этого внесите в пробирку 10 капель гидролизата, 2–3 капли раствора хлорида (сульфата) меди (II) и 8–10 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагревайте, не доводя до кипения. Что наблюдаете? Какие выводы о составе гидролизата можно сделать, если происходит восстановление гидроксида меди (II)?

Поскольку молекулы крахмала имеют очень большие размеры, гидролиз протекает постепенно, сопровождаясь образованием молекул с меньшей молекулярной массой, чем крахмал. Сначала образуются *декстрины*, затем дисахарид (мальтоза) и, наконец, – *глюкоза*.

Постепенный гидролиз крахмала можно выразить такой упрощённой схемой:



Образование в результате гидролиза глюкозы подтверждается реакцией восстановления с гидроксидом меди (II).

В лабораторном опыте гидролиз протекает под действием серной кислоты — это **кислотный** гидролиз. Однако возможные условия осуществления этого химического процесса разнообразны. Например, простейшим случаем **ферментативного** гидролиза крахмала является его деструкция под влиянием фермента слюны. Этот процесс протекает в ротовой полости при долгом разжёвывании кусочка хлеба, который постепенно приобретает сладковатый вкус (вследствие образования глюкозы). Впервые (начало XIX в.) кислотный и ферментативный гидролиз крахмала осуществил русский химик К.С. Кирхгоф. Предложенная им технология кислотного гидролиза крахмала применяется в промышленности до настоящего времени.

Применение крахмала. Крахмал – важнейшее пищевое вещество для человека и животных. В составе картофеля и зерновых культур (на крахмал приходится до 75 % массы пшеничной муки) он потребляется в огромных количествах. Кроме этого, крахмал используется в пищевой промышленности для получения глюкозы, патоки, этилового спирта, в текстильной промышленности – для обработки тканей, в бумажной – в качестве наполнителя.

Основные понятия

Крахмал • Строение молекул крахмала • Иодная проба • Гидролиз крахмала

Вопросы и задания

- ▲ 1. Как определить наличие крахмала в белом хлебе, картофеле, кукурузной муке?
- 2. Вы, вероятно, знаете, как крахмалят бельё. Объясните смысл этой операции, основываясь на знаниях о крахмале и его гидролизе.
- 3. Что происходит с крахмалом при термической обработке картофеля?
- 4. При окислении 1 г глюкозы или сахарозы образуется около 16 кДж энергии. Суточная потребность человека в сахарах составляет около 500 г. Суточное потребление при рациональном питании не превышает 75 г (12–14 стандартных кусочков сахара). За счёт каких продуктов пополняются остальные 425 г?

§ 35

Целлюлоза – природный полимер

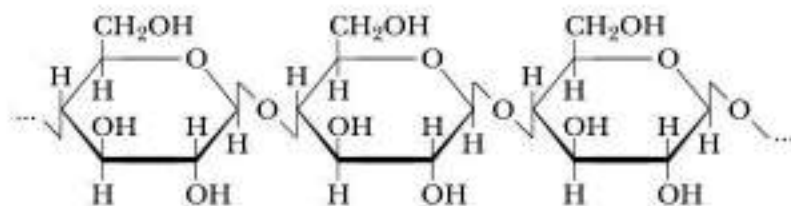
- ❓ Вспомните из курса биологии, в чём состоят наиболее важные различия животной и растительной клеток. Способна ли целлюлоза выступать в качестве питательного вещества для живых организмов?

Целлюлоза – важнейший полисахарид, макромолекулы которого, как и макромолекулы крахмала, отвечают формуле $(C_6H_{10}O_5)_n$. По свойствам эти вещества весьма различны. Важнейшим объяснением их многочисленных отличий служит то, что макромолекулы крахмала состоят из α -глюкозы, а макромолекулы целлюлозы – из β -глюкозы. Макромолекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, имеют линейное строение. Чистая целлюлоза – это вещество белого цвета, без вкуса и запаха, нерастворимое в воде, имеющее волокнистое строение.

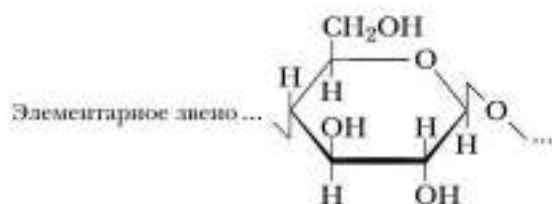
Проблема. Мономер целлюлозы – глюкоза – содержит большое количество гидроксильных групп, что определяет высокую способность глюкозы к растворению в воде. Как следует объяснить полную нерастворимость макромолекул целлюлозы?

Целлюлоза – основной компонент стенок растительных клеток. Поэтому она составляет основу древесины и растительных волокон. Рентгеновскими и другими исследованиями доказано, что сотни нитевидных молекул целлюлозы связываются водородными связями в пучки (фибриллы). Малая прочность водородных связей компенсируется их исключительной многочисленностью, что и обеспечивает высокую механическую прочность волокон.

Молекула целлюлозы – природный полимер, который состоит из соединённых в линейную цепь остатков β -глюкозы. Степень полимеризации (n) от 300 до 3000. Схему строения макромолекулы целлюлозы можно представить следующим образом:



Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток β -глюкозы:



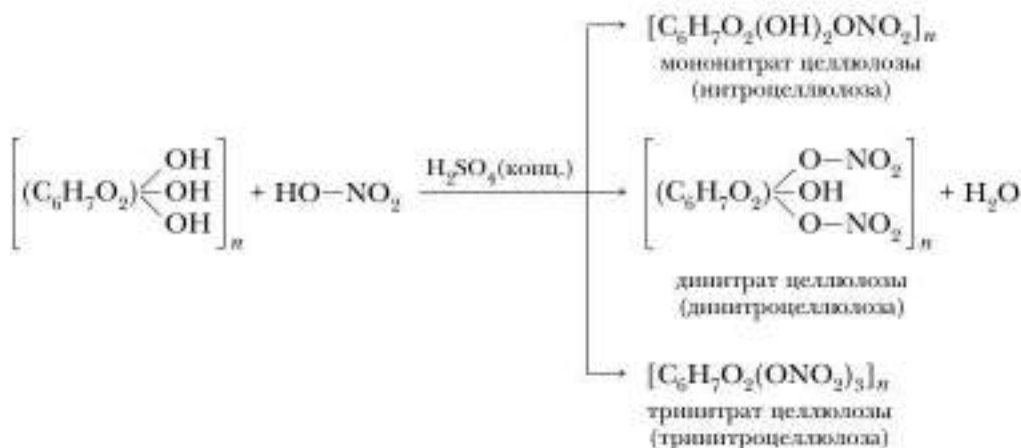
Химические свойства целлюлозы

1. Горение, термическое разложение и гидролиз целлюлозы. Целлюлоза хорошо горит.

При нагревании целлюлозы (например, древесины) без доступа воздуха происходит её *термическое разложение* (рис. 68).

Нагревание целлюлозы (ваты, кусочков фильтровальной бумаги) с раствором серной кислоты приводит к постепенному её *гидролизу*, конечным продуктом которого является глюкоза. Как и в случае с гидролизом крахмала, глюкозу можно обнаружить с помощью реакции восстановления гидроксида меди (II).

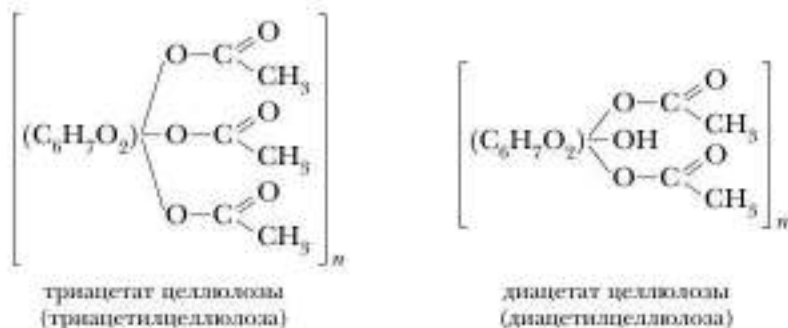
Нитраты целлюлозы образуются в результате воздействия на целлюлозу концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. В зависимости от условий проведения реакции этерификации в ней могут участвовать как одна, так и две либо три гидроксильные группы элементарных звеньев:



Нитраты целлюлозы имеют широкое применение.

Смесь нитратов с разной степенью этерификации называется **пироксилином**. Пироксилин является взрывчатым веществом, основой бездымного пороха. Менее глубоко нитрованная целлюлоза (колоксилин) является сырьём для получения нитролаков (огнеопасны!). Из динитрата целлюлозы с камфорой получали целлулоид, одну из первых пластмасс, которая шла на изготовление игрушек, киноленты, галантерейных изделий.

При воздействии на целлюлозу уксусным ангидридом получают **ди-** или **триацетаты целлюлозы**, используемые в производстве искусственного волокна, которое идёт на получение тканей (триацетатного шёлка):



Применение целлюлозы. Помимо вышеназванных областей применения эфиров целлюлозы следует назвать изготовление прозрачной плёнки целлофана (в отличие от полиэтилена она шуршит и не кажется жирной на ощупь), искусственного вискозного шёлка (от лат. *vis-cosus* — «вязкий»), глюкозы, этилового (гидролизного) спирта, который в свою очередь идёт на синтез каучука. В составе природных волокнистых материалов (хлопка, льна, джута, конопли и т. п.) целлюлоза используется для изготовления нитей, тканей, канатов и бумаги. Наконец, то, что целлюлоза составляет основу древесины, обеспечивает неисчерпаемый перечень областей её применения.

Роль в природе. Природа поистине творит чудеса: превращая α -глюкозу в β -глюкозу одним поворотом вокруг химической связи, она преобразует питательное вещество (крахмал) в структурный элемент клеток (целлюлозу). Описанное многофункциональное использование глюкозы как строительного звена для создания важнейших полимеров не может не вызывать восхищения!

Выводы

1. Уникальность структуры углеводов обусловлена наличием гибких цепочек углеродных атомов, соединённых с карбонильными и гидроксильными группами, способных к обратимым внутримолекулярным взаимодействиям, образованию циклов и множества изомеров.
2. Углеводы (глюкоза), содержащие в своём составе относительно большое число атомов кислорода, способны окисляться анаэробно — это позволяет организму жить на задержке дыхания.
3. Фотосинтез — процесс, который осуществляется в клетках зелёных растений при участии хлорофилла и приводит к образованию углеводов, в дальнейшем служащих источником энергии и строительным материалом.
4. В наиболее общем виде роль углеводов в природе состоит в следующем: они образуются в процессе фотосинтеза, запасая солнечную энергию в своих химических связях. Далее они отдают эту энергию организму в процессе окисления — именно для этого необходим кислород, поступающий в результате дыхания, либо запасают её, образуя полисахариды, способные в свою очередь к гидролизу.
5. Полисахариды в живой природе выполняют также строительную и защитную функции.
6. Широкая распространённость углеводов в природе делает их важнейшим промышленным сырьём.



Основные понятия

*Целлюлоза • Гидролиз целлюлозы • Нитраты целлюлозы
• Пироксиллин • Диацетат и триацетат целлюлозы*

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные особенности строения целлюлозы и обусловленные этими особенностями свойства.
- 2. Охарактеризуйте растворимость в воде всех известных вам углеводов. Почему это свойство столь важно для оценки роли веществ в процессах живой природы?
- 3. Составьте уравнение реакции образования динитроцеллюлозы, укажите условия её протекания.
- 4. Охарактеризуйте основные области применения в промышленности эфиров, образуемых целлюлозой.
- 5. Определите основные признаки, по которым целесообразно провести сравнение крахмала и целлюлозы. Результаты выполненного сравнения представьте в виде таблицы.
- 6. На гидролизном заводе из древесных опилок получают за сутки 80 кг гидролизного этилового спирта с массовой долей спирта 96 %. Какой объём оксида углерода (IV) при этом образуется?
- 7. Из 300 кг древесных опилок, содержащих 50 % примесей (расчёт вести по одному структурному звену молекулы целлюлозы), было получено 80 кг спирта. Вычислите массовую долю (%) выхода спирта от теоретически возможного.
- ★ 8. Если вискозу — один из распространённых эфиров целлюлозы — продавливать через тонкие щели в кислоту, образуется целлофан — дешёвый упаковочный материал. Умеете ли вы отличать целлофан от полиэтилена? Найдите дома образцы обоих материалов и изготовьте небольшую коллекцию. Для этого укрепите их на листке картона размером 10×16 см и сделайте необходимые разъясняющие подписи.

Аминокислотами называются вещества, в молекулах которых содержатся одновременно *аминогруппа* $-\text{NH}_2$, имеющая основной характер, и *карбоксильная группа* $-\text{COOH}$, у которой характер кислотный. Аминокислоты относят к *бифункциональным* соединениям, имеющим двойственную природу. Уникальным свойством аминокислот является их способность к взаимодействию друг с другом с образованием сложных соединений – *пептидов* и *белков*.

Аминокислоты широко распространены в природе. Общее число известных аминокислот – около 300. Однако многие из них весьма редки. Остатки аминокислот входят в состав белков, играющих исключительную роль в существовании всего живого на Земле.

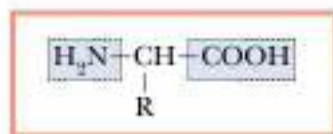
§ 36

Аминокислоты

? Как следует понимать термин «гетерофункциональные соединения»? Как называются соединения, имеющие в своём составе две различные функциональные группы? Какими свойствами они обладают?

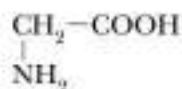
Строение, номенклатура. Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в углеводородном радикале замещён на NH_2 -группу. Аминогруппа может присоединяться к разным атомам углерода.

Общая формула α -аминокислот:

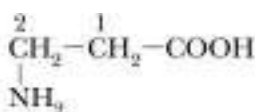


По характеру углеводородного радикала аминокислоты могут быть *предельными*, *непредельными* и *ароматическими*. В таблице 18 приведены формулы и названия предельных аминокислот.

По международной номенклатуре названия аминокислот составляются из названия соответствующей карбоновой кислоты и приставки *амино-* с указанием положения аминогруппы:



аминоуксусная
кислота (глицин)

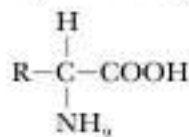


2-аминопропионовая
кислота (β-аланин)

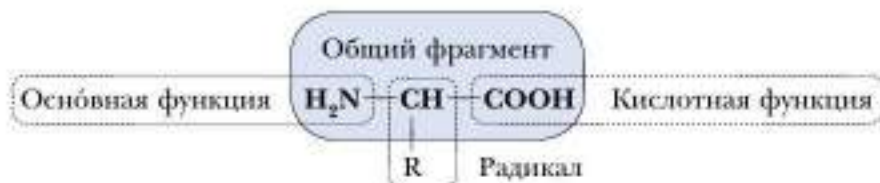
Таблица 18. Гомологический ряд предельных аминокислот

Название	Формула
Аминоуксусная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
β-Аминопропионовая	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
γ-Аминомасляная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
δ-Аминовалериановая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
ε-Аминокапроновая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

Наибольшее значение и широкое распространение в природе имеют 20 α-аминокислот из трёхсот изученных. К **α-аминокислотам** относятся лишь те, у которых *обе функциональные группы* присоединены к *одному* и тому же атому углерода:



В общем виде строение α-аминокислот можно представить с помощью следующей простой схемы.



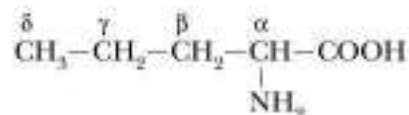
Помимо систематических названий они имеют и тривиальные названия – глицин, аланин и т. д. (табл. 19).

Изомерия. Наряду с изомерией углеродного скелета для аминокислот характерна *изомерия, обусловленная различным взаимным расположением* *амино- и карбоксильных групп*. Для обозначения таких изомеров

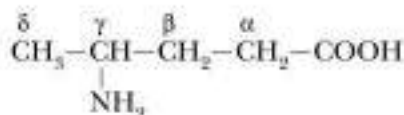
Таблица 19. Некоторые α -аминокислоты, встречающиеся в животных и растительных белках

Название	Сокращённое обозначение аминокислотного остатка (латинское и русское)	Строение радикала R
Глицин	Gly (Гли)	-H
Аланин	Ala (Ала)	CH ₃ -
Валин	Val (Вал)	(CH ₃) ₂ CH-
Лейцин	Leu (Лей)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -
Серин	Ser (Сер)	HO-CH ₂ -
Тирозин	Tyr (Тир)	HO-  -CH ₂ -
Аспарагиновая кислота	Asp (Асп)	HOOC-CH ₂ -
Глутаминовая кислота	Glu (Глу)	HOOC-CH ₂ CH ₂ -
Цистеин	Cys (Цис)	HS-CH ₂ -
Аспаргин	Asn (Асп)	
Лизин	Lys (Лиз)	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ -
Фенилаланин	Phe (Фен)	-CH ₂ C ₆ H ₅
Общая формула $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$		

используются буквы греческого алфавита. Причём первой буквой обозначается атом углерода, следующий за карбоксильной группой:



α -аминовалериановая кислота



γ -аминовалериановая кислота



С увеличением числа атомов углерода в молекуле аминокислоты возрастает число изомеров с различным положением аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Физические свойства. Аминокислоты – как правило, растворимые в воде бесцветные кристаллические вещества. Многие из них имеют сладкий вкус.

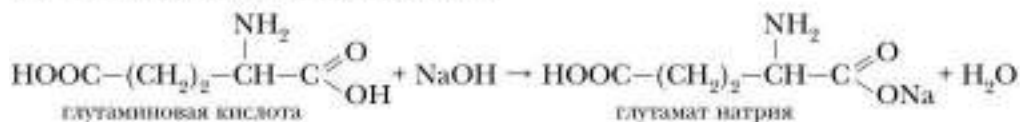
Задание. Как, исходя из особенностей строения аминокислот, объяснить их растворимость в воде?

Химические свойства

Проблема. Учитывая особенности состава и строения аминокислот, попытайтесь предсказать их химические свойства.

Двойственность химических свойств аминокислот проявляется, в частности, в их способности взаимодействовать с кислотами и с основаниями, т. е. в **амфотерности**.

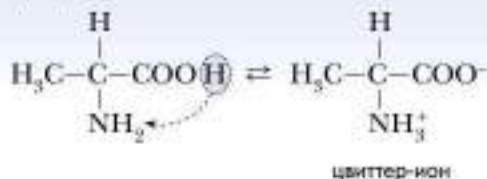
1. Проявляя кислотные свойства, аминокислоты вступают в реакции со **щелочами** с образованием солей:



Проявляя основные свойства, реагируют с **кислотами**, образуя соли:



Если в растворе устанавливается равновесие между ионной и молекулярной формами:



то раствор аминокислоты имеет нейтральный характер. При этом действие одной функциональной группы нейтрализуется противоположным действием второй группы.

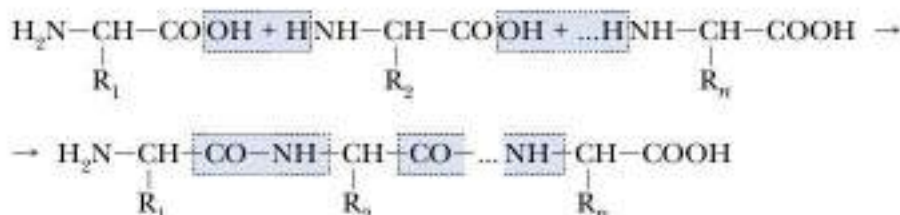
Отщепление протона от карбоксильной группы при диссоциации аминокислоты и присоединение протона аминогруппой приводит к образованию биполярного иона (цвиттер-иона).

2. Взаимодействие молекул аминокислот друг с другом (реакция поликонденсации).



Какие реакции называются реакциями поликонденсации? Приведите пример.

В такой реакции могут участвовать аминокислоты, как одинаковые, так и различные. Поскольку в реакции образуются *биополимеры* (пептиды и белки) и низкомолекулярный продукт (вода), её относят к *реакции поликонденсации*. Схема реакции следующая:



Чтобы научиться составлять такие уравнения, важно запомнить, что формулы аминокислот имеют единый план записи: слева записывают аминогруппу, справа – карбоксильную группу.

Соединения, образовавшиеся при взаимодействии молекул аминокислот, называются *пептиды* (дипептиды, трипептиды и др.), в которых аминокислоты связаны между собой *пептидной (амидной) связью* –CO–NH–, характерной и для белков, где эта группа является важной структурной единицей.

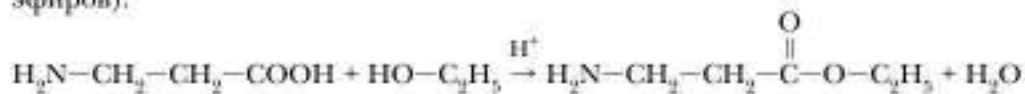
Сущность реакции следующая: одна молекула аминокислоты предоставляет для образования пептидной связи аминогруппу, а другая – карбонильную. В результате реакции поликонденсации наряду с высокомолекулярным продуктом (дипептидом или полипептидом) образуется низкомолекулярное соединение (вода).

Поскольку каждая аминокислота обладает по крайней мере двумя функциональными группами, то возможно дальнейшее присоединение к дипептиду новых молекул аминокислот. В результате образования каждой новой пептидной связи выделяется молекула воды. Таким образом синтезируются молекулы пептидов и *полипептидов* с большим числом аминокислотных звеньев. Белок представляет собой полипептид, содержащий сотни или тысячи аминокислотных звеньев.

Пептиды – природные или синтетические вещества, молекулы которых построены из аминокислотных остатков, соединённых между собой пептидными связями. Они присутствуют во всех растительных и животных тканях.

Белки – природные пептиды, содержащие большое число аминокислотных остатков (полипептиды) и обладающие сложной пространственной структурой.

3. Взаимодействие аминокислот со спиртами (с образованием сложных эфиров):



Основные понятия

Аминокислоты • Изомерия • Амфотерность • Пептидная (амидная) связь, дипептид, полипептид • Белки

Вопросы и задания

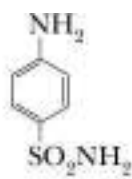
1. На основании преобладания в молекуле амино- и карбоксильных групп аминокислоты подразделяют на нейтральные, основные и кислотные. Приведите примеры для каждой из групп кислот.
2. Пользуясь формулами аминокислот, приведёнными в таблице 18 (с. 244), составьте схему реакции получения любого трипептида.
3. Составьте уравнения реакций, отражающих химические свойства аланина.
4. В энциклопедии, выпущенной издательством «Аванта+» (Энциклопедия для детей. Т. 17. Химия), в статье «Как устроена аминокислота» сказано: «Вся белковая жизнь на Земле – левая». Обсудите это с товарищем и объясните, как это следует понимать.
5. Используя Интернет, подготовьте мультимедийную презентацию на тему «Аминокислоты».

Аминокислоты, пептиды, полипептиды и белки в природе и в жизни

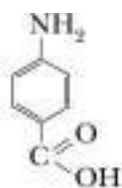
(Дополнительный материал к § 36)

В природе аминокислоты встречаются как в составе пептидов и белков, так и в свободном виде, а также в составе других соединений.

Например, *l*-аминобензойная кислота является составной частью витаминов группы В. Широко известный лекарственный препарат **стрептоцид** (сульфаниламид), защищающий организм от воздействия микробов, по составу и строению очень похож на *l*-аминобензойную кислоту.



стрептоцид
(сульфаниламид)



l-аминобензойная
кислота

Однако наибольшее значение аминокислоты имеют именно в качестве строительного материала для биополимеров. Как уже было отмечено ранее, α -аминокислотам принадлежит выдающаяся роль в природе — они служат мономерами, из которых построены все растительные и животные белки.

В организме человека непременно находятся аминокислоты, содержащие серу: цистеин и метионин. Интересно, что почти все 150 г серы, присутствующей в организме взрослого человека, входят в состав белковых молекул волос, кожи и ногтей.

Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают из белков пищи. Из 20 α -аминокислот, входящих в состав белков, 12 могут синтезироваться в организме человека. Они называются **заменимыми**. Остальные 8 аминокислот непременно должны содержаться в продуктах питания. Они называются **незаменимыми**. К числу незаменимых аминокислот относятся: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, а для детей ещё две аминокислоты (аргинин и гистидин). Суточная потребность человека в каждой из этих кислот — около 1 г. Рацион животных также должен содержать все необходимые аминокислоты.

Проблема. Мясо содержит все необходимые человеку аминокислоты, но не все люди употребляют его в пищу. Сформулируйте требования, которые должны предъявляться к организации вегетарианского питания.

Безусловно, необходимые аминокислоты можно получить из белков растений.

Растения разных видов содержат различающиеся наборы аминокислот. Так, например, в зерновых культурах обычно отсутствует одна незаменимая аминокислота — лизин. Следовательно, в дополнение к зерновым рацион вегетарианца непременно должен включать продукты из тех растений, в которых лизин содержится. Исследователи полагают, что традиционные для народов некоторых стран сочетания продуктов (соевых бобов с рисом на Востоке, маккарон с сыром в итальянской кухне и др.) обусловлены именно этим.

Применение аминокислот. При сильном истощении и после тяжёлых операций больным назначают аминокислоты в виде лекарственных препаратов. Многие α -аминокислоты используют при лечении различных заболеваний: нервных, желудочно-кишечных, глазных и др.

Некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост.

Натуральный шёлк состоит из молекул белка **кератина**, построенных в основном из глицина, аланина и в меньшей степени — из других аминокислот. Некоторые сорта синтетического шёлка (капрон, энант) получают из аминокислот.

В промышленности аминокислоты получают путём гидролиза белков. Используются и синтетические способы их изготовления. Аминокислоты можно получать из соответствующих карбоновых кислот через промежуточное получение хлорпроизводного карбоновой кислоты.

Как мы уже знаем, белки как разновидность пептидов представляют собой соединения, построенные из остатков α -аминокислот. Условно принято считать, что пептиды содержат в своих молекулах до 100 аминокислотных звеньев. При этом их молекулярная масса может достигать 10 000.

Молекулы белков крупнее. Их полимерные цепи содержат свыше 100 аминокислотных звеньев. Соответственно, их молекулы имеют большую молекулярную массу — от 10 000 до нескольких миллионов единиц. Таким образом, принято считать, что молекулы пептидов и белков при принципиально одинаковом строении полимерных цепей отличаются лишь размерами и массой.

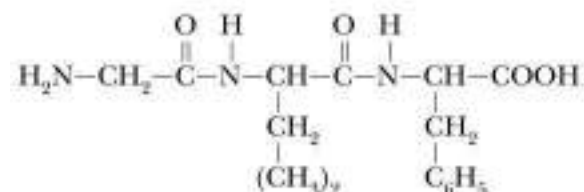
Мы уже рассмотрели реакции поликонденсации аминокислот с образованием дипептида или полипептида. Ещё раз проанализируем и мысленно смоделируем «устройство» такой полимерной цепи, акцентируя внимание на названиях основных функциональных групп (рис. 69).



Последовательность аминокислотных остатков в полимерной цепи определяет **первичную структуру пептидов и белков**.

Небольшие размеры молекул многих пептидов сделали их удобными объектами для физико-химических исследований. Поэтому структура многих пептидов изучена подробно.

Названия небольших полипептидов строятся из перечисления образующих их аминокислотных остатков, начиная с конца, завершающегося аминогруппой, с добавлением суффикса *-ил*. Название последней аминокислоты (С-концевой) сохраняется полностью. Например, трипептид, структурная формула которого:



имеет название глицилвалилфенилаланин. В сокращённом виде оно записывается так: **Gly-Val-Phe**.

Пептиды содержатся в клетках всех живых организмов, выполняя самые разные функции. Например, пептиды, в состав которых входит аминокислота гистидин, содержатся в мышцах животных и человека. Многие гормоны, регулирующие химические процессы, протекающие в организмах животных и человека, также являются пептидами. Примером последних является инсулин — гормон, вырабатываемый поджелудочной железой и ответственный за жировой, белковый и углеводный обмен в организме человека, который может быть нарушен при недостатке инсулина. Модель молекулы инсулина представлена на рисунке 70.

Возникающая в результате недостатка инсулина болезнь — **сахарный диабет** — является очень опасной и распространённой в последнее столетие. Важно отметить, что возраст больных диабетом в последние десятилетия резко снизился, им страдают даже подростки! Раскрытие структуры инсулина (за это открытие английский биохимик Ф. Сенгер в 1958 г. был удостоен Нобелевской премии) способствовало позднее (1963–1965) созданию технологии синтеза инсулина, что позволило спасти множество людей, больных диабетом, от неминуемой гибели.

Высокая биологическая активность пептидов является причиной того, что они используются при изготовлении лекарственных препаратов. Структурной основой всех известных антибиотиков пенициллинового ряда является дипептид, образованный валином и цистеином.

Пенициллин был открыт лишь в XX в. Это самый первый антибиотик. В настоящее время он, а также множество других, более совершенных антибиотиков дали человеку возможность противостоять многим болезням, считавшимся ранее неизлечимыми, таким как воспалительные процессы, возни-

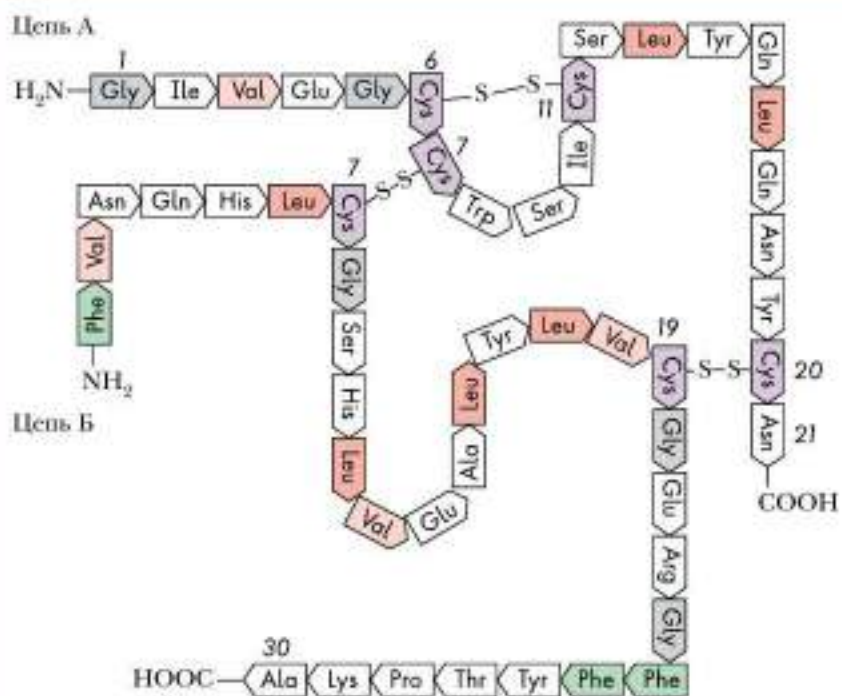


Рис. 70. Инсулин: последовательность аминокислот в пептидных цепях А и Б

кающие в результате ранений или хирургических вмешательств, воспаление лёгких, некоторые желудочно-кишечные заболевания и т. п.

Однако важно помнить, что бесконтрольный приём антибиотиков приводит к серьёзным нарушениям обмена веществ (дисбактериозам и др.). Поэтому принимать эти препараты надо строго по назначению врача.

Многие природные **токсины** — яды змей, скорпионов, пчёл, ядовитых грибов — также являются пептидами. Яд пчелы содержит пептид аломин, состоящий из 18 аминокислотных остатков, оказывает сильное воздействие на центральную нервную систему.


В южных морях распространён моллюск — конус. Укол этого моллюска может быть причиной гибели ныряльщика, так как его очень опасный яд — конотоксин — вызывает быстро развивающийся паралич. Конотоксин состоит из пептидов, образованных 13–15 остатками аминокислот.

Изучение структуры пептидов способствовало развитию многочисленных исследований по их синтезу. Первые синтетические пептиды были получены в 1953 г. Осуществление процессов их синтеза отличается исключительной сложностью. Существует несколько методов синтеза пептидов. Один из них

состоит в последовательном, шаг за шагом, наращивании пептидной цепи. При этом на каждой стадии выделяют и очищают все промежуточные продукты. Отсюда ясно, что от любого лабораторного синтеза до промышленного получения продукта идёт большая и длительная работа.

! К пептидам относится большая группа биологически активных, а потому исключительно важных для развития медицины и здравоохранения веществ. Прежде чем эти вещества становятся лечебными средствами, химиками выполняется огромная работа по их изучению и синтезу.

Задание

-  Используя дополнительные источники информации, в том числе и Интернет, определите важнейшие области применения аминокислот и составьте соответствующую схему.

§ 37

Белки: классификация, пространственное строение и свойства

- ?** Что вам известно о белках из курса биологии? Как объяснить исключительное многообразие белков, построенных всего лишь из 20 α -аминокислот? Какова роль водородных связей в строении и свойствах белковых молекул?

Классификация белков. Белки исключительно многообразны. В основу их классификации могут быть положены состав, пространственное строение, биологическая функция и другие признаки.

По составу белки подразделяются на *простые* и *сложные*.

При гидролизе простых белков образуются не только аминокислоты, но и пептиды. Сложные белки наряду с полипептидными цепями содержат фрагменты небелковой природы.

В живых организмах белки существуют обычно в составе сложных образований с высоким уровнем организации. Например, в состав транспортных белков гемоглобина и миоглобина наряду с белковой частью – глобином – входит и небелковая – гем, содержащий ионы железа.

Рассмотрим классификацию белков по их пространственному строению и структуре.

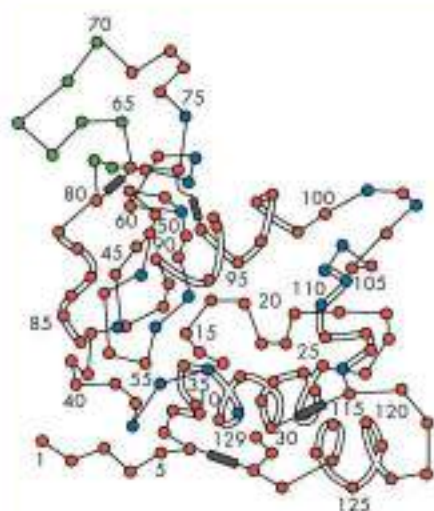


Рис. 71. Структурная формула глобулярного белка лизоцима

В зависимости от пространственного строения белки подразделяются на два больших класса: *глобулярные* (от лат. *globus* – «шар») и *фибриллярные* (от лат. *fibra* – «волокно»).

Глобулярные белки (это все биологические катализаторы – ферменты, антитела) имеют компактную сферическую структуру. Такие белки растворимы в воде, например *лизоцим* – белок, содержащийся в слезной жидкости, слюне, грудном молоке (рис. 71).

Фибриллярные белки имеют вытянутые в пространстве нитевидные структуры, нерастворимы в воде. Типичными представителями белков-нитей являются миофибриллины (образуют мышечную ткань), кератины (содержатся в волосах, перьях, рогах), коллагены (содержатся в коже, в соединительных тканях), эластины (образуют некоторые ткани лёгких, связок, артерий), а также фиброин натурального шёлка.

Структура белков. Белки обладают очень сложной структурой. Выделяют *четыре различных уровня организации белков*: первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура белка определяется последовательностью аминокислотных остатков в полипептидной цепи, связанных ковалентными (пептидными или амидными) связями. Например, такая последовательность присутствует в двух полипептидных цепях молекулы белка инсулина (см. рис. 70, с. 252), который находится в организме всех млекопитающих.



Лайнус Карл Полинг
(1901–1994)



Вспомните, какова функция инсулина в организме человека. Что вам известно о создании синтетического инсулина?

Вторичная структура белковых молекул определяется возникновением внутри них множества *водородных связей*, которые способствуют свёртыванию полипептидной цепи в спираль.

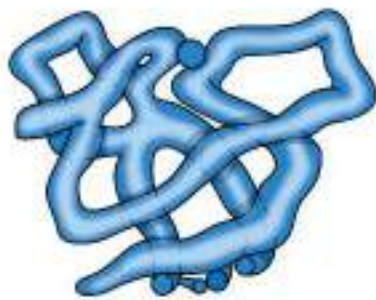


Рис. 73. Модель третичной структуры многоглобина

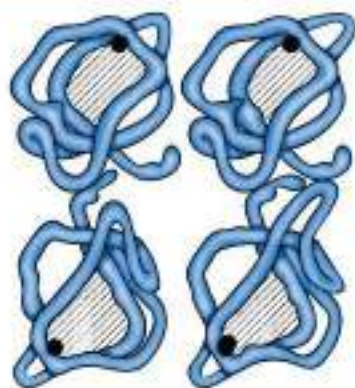


Рис. 74. Четвертичная структура белка гемоглобина: комплекс из четырёх субъединиц (условная схема)

Часть белков обладают и **четвертичной структурой**. Последняя возникает, когда несколько одинаковых или сходных субъединиц соединяются в единое целое. В роли субъединиц выступают полипептидные цепи со свойственными им первичной, вторичной и третичной структурами. Субъединицы удерживаются рядом друг с другом посредством взаимодействий, которые стабилизируют третичную структуру.

Примером белка, имеющего четвертичную структуру, является гемоглобин (рис. 74).

Некоторые важнейшие сведения об отдельных белках

Гемоглобин — глобулярный белок крови, основной компонент красных кровяных клеток — эритроцитов. Главная его функция состоит в переносе кислорода из лёгких к тканям организма, а также в транспортировке углекислого газа. Его четвертичная структура представляет собой устойчивое образование из четырёх субъединиц (см. рис. 74).

Лизоцим — глобулярный белок, содержащийся в слёзной жидкости, слизистых выделениях человека, яичном белке и т. д. Макромолекула включает 129 аминокислотных остатков и имеет относительно небольшую молекулярную массу — 14 600. Лизоцим — фермент, расщепляющий связи молекул полисахаридов, образующих стенки клеток бактерий, поэтому его присутствие в тканях придаёт им бактерицидные свойства. Лизоцим был первым ферментом, исследованным в 1965 г. методом рентгеноструктурного анализа.

Коллаген — фибриллярный белок, содержащийся в подкожном слое, сухожилиях, хрящах, зубных и костных тканях. На долю белков группы коллагена приходится до 25 % белкового вещества в организмах млекопитающих.

Существует несколько типов коллагена, однако все они построены из трёх полипептидных цепей, скрученных вместе в тройную спираль (см. рис. 72).

Биологические функции белков

Вспомним основные функции белков, известные вам из курса биологии.

Пластическая (строительная). Такие белки, как коллаген, участвуют в формировании клеток и тканей организма.

Транспортная. Эта функция связана с переносом (транспортировкой) в организме веществ. Например: альбумины переносят остатки жирных кислот, а гемоглобин доставляет кислород клеткам тканей.

Регуляторная. Многие гормоны и ферменты являются биологическими катализаторами биохимических реакций в организме, например инсулин, глюкагон и др.

Защитная. Некоторые белки, например иммуноглобулины крови, участвуют в механизме защиты организма от проникновения чужеродных белков при заболеваниях, вызванных бактериальной или вирусной инфекцией. Белки фибрин и тромбин способствуют свёртыванию крови при ранах и травмах.

Рецепторная. Некоторые белки клеточных мембран входят в состав рецепторов, осуществляющих регуляцию функций организма.

Физико-химические свойства белков



Что можно сказать о растворимости белков разных групп?

Почему при вскипании молоко «убегает»?

При каких условиях яичный белок свёртывается?

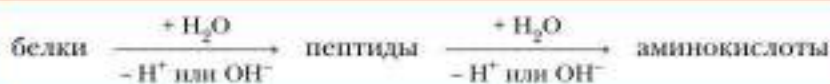
Многообразие белков определяет многообразие их свойств. Поэтому мы остановимся на их *общей характеристике*.

Физические свойства и идентификация белков. Белки не имеют точно определённой температуры плавления. Поэтому идентифицировать их по точке плавления нельзя. Для определения чистоты белка или его относительной молекулярной массы используется *ультрацентрифугирование*. Образцы белковых растворов помещают в специальный аппарат – ультрацентрифугу – и вращают с высокой скоростью. Скорость оседания белков и образования осадков зависит от их относительной молекулярной массы, формы и плотности. Чистые и неочищенные белки имеют различные скорости оседания.

Химические свойства белков

1. Гидролиз белков – реакция, обратная синтезу белков, осуществляется при действии ферментов или при длительном кипячении белков в присутствии сильных кислот или щелочей. В результате полного гидролиза белков получается смесь из аминокислот. *Гидролиз белков имеет огромное*

значение в исследовании состава белков. Гидролиз белков протекает поэтапно по схеме.



Образовавшиеся при гидролизе белки можно разделить методами хроматографии или электрофореза (метода разделения смеси под действием электрического тока). Далее проводят определение аминокислот с помощью различных окрашивающих реактивов. Количественное содержание аминокислот в пептидной цепи определяют по интенсивности окраски.

2. Денатурация белков. Связи, поддерживающие пространственную структуру белка, относительно легко разрушаются, например при нагревании.

Разрушение природной макроструктуры белка под действием разных физических или химических факторов называется денатурацией.

Первичная структура при денатурации сохраняется. Поэтому денатурация может быть обратимой при условии быстрого устранения фактора, её вызвавшего. Факторами, вызывающими денатурацию белков, являются: нагревание, воздействие минеральных кислот и солей тяжёлых металлов, некоторых органических растворителей и др. В отличие от этих факторов действие радиации вызывает необратимые изменения в структуре белков, что приводит к потере характерных для них свойств. Происходит восстановление пространственной структуры белка – *ренатурация*. Такие же изменения происходят с волосами при их укладывании с помощью фена.

Примером денатурации является свёртывание при варке куриных яиц *альбумина*, который входит в состав их белка; *казеина* – при скисании молока (в результате деятельности молочнокислых бактерий возрастает кислотность среды). Это и становится причиной разрушения пространственной структуры казеина. В результате молоко загустевает. Образуется молочный створок, например при получении простокваши.

При кипячении молока белок сворачивается, образуя на поверхности тонкую, но газонепроницаемую плёнку. При нагревании любой жидкости растворимость содержащихся в ней газов уменьшается. Поэтому по мере приближения к точке закипания молока под поверхностью плёнки накапливаются газообразные вещества, они и выбрасывают плёнку — молоко «убегает».

Денатурированные белки, в том числе кисломолочные, усваиваются организмом легче, поэтому пищу подвергают термической обработке.

Ускоряют денатурацию действие радиации, резкое изменение кислотности среды, воздействие на белки различных реактивов (мочевина, квасцов и т. п.) и даже сильное продолжительное встряхивание или энергичное размешивание белкового раствора.

3. Качественные реакции на белки. Для обнаружения белков в растворе часто используются биуретовая и ксантопротеиновая реакции. Первая направлена на обнаружение пептидных связей.

При проведении *биуретовой реакции* к исследуемому раствору приливают растворы щёлочи и соли меди(II). Присутствие белков обнаруживается по появлению фиолетовой окраски. Биуретовая реакция также применяется для определения концентрации белка в растворе. Интенсивность фиолетовой окраски, определяемая количественно с помощью УФ-спектроскопии, пропорциональна концентрации белка.

Ксантопротеиновая реакция (от греч. *xanthos* – «рыжий») относится к числу частных реакций, позволяющих обнаружить определённые аминокислоты. Она осуществляется нагреванием раствора белка с концентрированной азотной кислотой. При этом возникает жёлтое окрашивание. При ожоге кожи азотной кислотой появляется жёлтое пятно. В результате нитрования бензольных колец боковых цепей аминокислотных радикалов удаётся обнаружить фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан.

Основные понятия

Глобулярные, фибриллярные белки • Первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры белка • Биологические функции белков • Гидролиз белков • Денатурация • Качественные реакции на белок

Вопросы и задания

1. Эластины – белки, образующие некоторые ткани лёгких, связок, артерий. Какими физическими свойствами должны обладать белки этой группы? Какие предположения относительно их структуры можно сделать?
2. Почему белковая пища – мясо, яйца – легче усваивается организмом после термической обработки?
3. Приведите примеры глобулярных и фибриллярных белков. Составьте сравнительную таблицу, отражающую их возможно более полные характеристики.
4. Почему кисломолочные продукты более полезны для взрослых людей, нежели обыкновенное молоко?
5. Какие проблемы возникают на пути синтеза пептидов и белков? Как они преодолеваются? Используйте для ответа дополнительные источники информации, в том числе Интернет.

Практическая работа 5

Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними

Цель работы: закрепление знаний о свойствах белков.

Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами и правила нагревания.

Ход работы

1. Приготовление растворов белков (на выбор)¹.

1.1. Раствор белков молока — альбумина и глобулина.

К 20–25 мл молока прибавьте равный объём воды. Затем влейте, помешивая, 1–3 капли концентрированной уксусной кислоты — при этом образуются белые хлопья. Дайте раствору постоять 5–10 минут и отфильтруйте через полотняный (или плотный марлевый) фильтр, предварительно смоченный водой. Первые мутные порции фильтрата повторно профильтруйте. Полученный чуть желтоватый раствор содержит *альбумин* и часть *глобулина* молока, а также молочный сахар (лактозу). Образовавшийся на фильтре остаток не выбрасывайте, так как он понадобится в следующем опыте.

1.2. Раствор казеина молока.

Остаток, полученный на фильтре (после проведения первого опыта) и состоящий в основном из белка казеина и молочного жира, перенесите в фарфоровую чашку и добавьте около 1 мл 30%-го раствора гидроксида натрия, слегка разотрите пестиком и прилейте воду до общего объёма 10–15 мл. Полученную смесь профильтруйте с помощью бумажного фильтра, предварительно смоченного водой. Первые мутные порции фильтрата профильтруйте ещё раз через тот же фильтр.

1.3. Раствор желатина.

В пробирку с кристаллами желатина (0,1 г) добавьте 10 мл воды и нагрейте до растворения кристаллов (но не до кипения!). Полученный раствор разлейте в две пробирки по 5 мл. В первую пробирку добавьте 1–2 капли 5%-го раствора гидроксида натрия, вторую нагрейте до кипения. Что наблюдаете?

¹ Если время работы ограничено, воспользуйтесь выданным учителем готовым раствором яичного белка.

В результате свёртывания коллагена, обрабатываемого кипящей водой, образуется гель желатина.

2. Опыты с растворами белков.

2.1. Свёртывание белков при нагревании.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора испытуемого белка и нагревайте его в пламени спиртовки до кипения в течение 30–60 секунд. Большинство белков при этом выпадает в осадок. Гель желатина при нагревании не свёртывается.

2.2. Денатурация белков под воздействием растворов солей и при нагревании (рис. 75).

1. К 3–4 мл испытуемого раствора белка добавьте такой же объём насыщенного раствора сульфата аммония, смесь встряхните. Раствор мутнеет либо наблюдается выпадение хлопьев глобулинов.

2. Отлейте 1 мл мутной жидкости и добавьте к ней 2–3 мл воды – при встряхивании осадок снова растворяется. Как называется такое явление?

3. Оставшуюся мутную жидкость отфильтруйте и поделите пополам. Первую часть нагрейте до кипения. Что наблюдаете? Как объяснить повторное выпадение осадка (помутнение)?

4. Ко второй части добавьте 1–1,5 г кристаллического сульфата аммония – до выпадения осадка. При последующем добавлении двойного объёма воды осадок вновь растворяется.

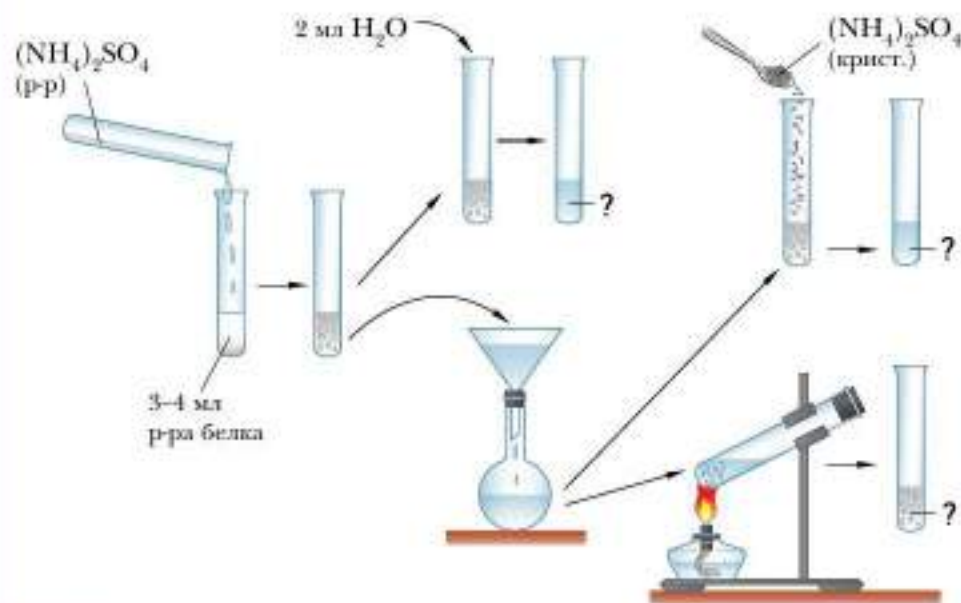


Рис. 75. Последовательность опытов по изучению денатурации белков под воздействием растворов солей и при нагревании



5. Перенесите схему в тетрадь и, анализируя наблюдаемые результаты опытов, дополните схему рисунками, которые будут фиксировать денатурацию и ренатурацию белка.

3. Качественные реакции на белок.

3.1. Биуретовая реакция.

К 2–3 мл раствора белка добавьте равный объём раствора щёлочи и несколько капель слабого раствора сульфата меди (II).

3.2. Ксантопротеиновая реакция.

1. К 1 мл раствора белка добавьте 3–4 капли концентрированной азотной кислоты (соблюдая правила техники безопасности!). Осторожно нагрейте смесь до кипения и поддерживайте его в течение 1–2 минут до изменения окраски осадка. После охлаждения смеси осторожно добавьте к ней 1–2 мл концентрированного раствора щёлочи.

2. В тетради составьте схему, отражающую последовательность действий при выполнении ксантопротеиновой реакции (аналогичную схеме), и внесите в неё результаты опытов, которые вы наблюдали, возможные схемы реакций и выводы.

Составьте отчёт о выполненной работе по форме, предложенной учителем.

Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов в живом организме *(Дополнительный материал к главе 13)*

Невозможно охватить всё многообразие существующих органических соединений и их признаков. Важно, чтобы у вас сформировались общие представления об органической части природы. Отметим, что наличие колоссального количества различных соединений, обеспечивающих химию живого на Земле, достигается экономным наращиванием и ветвлением углеродных цепей радикалов и небольшим числом функциональных групп.

Химические элементы и образуемые ими вещества постоянно участвуют не только в круговоротах в природе на макроуровне, но и в обмене веществ на микроуровне (в живых организмах). При этом постоянно протекают биохимические процессы, целые блоки соединённых атомов — молекулы и их фрагменты — выступают строительным материалом для клеток и тканей организма, а также для осуществления необходимых превращений. Для деления клеток развивающегося организма требуется не только материя, но и энергия. Эту энергию даёт пища, и в первую очередь жиры и углеводы. Одновременно вещества живой клетки участвуют в запасании, переносе и передаче энергии, необходимой клеткам для происходящих в них процессов.

Многообразие протекающих одновременно в каждой клетке живого организма каталитических (ферментативных) реакций обусловлено функциями, выполняемыми живой клеткой.

Жиры, белки и углеводы составляют основу питания человека. Жиры выполняют запасующие и энергетические функции, углеводы — энергетические. Функции белков разнообразны (см. § 36). Главная их функция — строительная. При окислении 1 г жира выделяется 40 кДж. Между тем далеко не все молекулы жиров сгорают в организме. Часть молекул триглицеридов, например, подвергаются гидролизу, и образующиеся при этом компоненты выполняют в клетках строительную функцию.

Классическим объектом для рассмотрения полифункциональности углеводов является глюкоза. Это наиболее «оперативно действующий» источник энергии в организме, а также вещество, способное выполнять запасующую функцию.

Практическая работа 6

Решение экспериментальных задач по теме «Вещества живых клеток»

Цель работы: совершенствовать умение решать качественные химические задачи, применяя знания органической химии.

Ход работы

Задания этой практической работы выполняются по двум вариантам.

Задача 1

Вариант 1. Запишите формулы нескольких органических веществ, которые можно определить с помощью свежеприготовленного гидроксида меди(II). Используя выданное вам оборудование и реактивы, проведите один-два опыта.

Вариант 2. Запишите формулы нескольких органических веществ, для определения которых можно воспользоваться аммиачным раствором нитрата серебра. Проведите один-два опыта.

Задача 2

Вариант 1. В двух склянках без этикеток находятся животный жир и твёрдое мыло. Предложите не менее двух способов экспериментального подтверждения того, что в одной из склянок находится мыло.

Вариант 2. В двух склянках без этикеток находятся глюкоза и раствор белка куриного яйца. Как обнаружить, в какой из склянок находится белок? Предложите несколько способов и проведите опыт.

Задача 3

Вариант 1. В трёх пронумерованных пробирках находятся формальдегид, глюкоза, раствор белка. Определите каждое вещество по его физическим свойствам и подтвердите свои выводы химическими опытами.

Вариант 2. В трёх пронумерованных пробирках находятся твёрдые вещества: крахмал, ацетат натрия, сахароза. Определите каждое вещество по его физическим свойствам и подтвердите свои выводы химическими опытами.

Задача 4

Вариант 1. Подтвердите химическими опытами наличие в глюкозе разных функциональных групп.

Вариант 2. Подтвердите химическими опытами взаимное влияние атомов в молекуле фенола (для опытов используйте слабый раствор фенола).

Задача 5

Вариант 1. Докажите опытным путём, что картофель и белый хлеб содержат крахмал.

Вариант 2. Докажите опытным путём, что спелое яблоко содержит глюкозу.

Отчёт о проделанной работе оформите в произвольной форме.

§38

Нуклеиновые кислоты — биополимеры

? Целлюлоза и инсулин — биополимеры разных классов. В чём состоят главные различия их полимерных цепей? Чем различаются их мономеры?

Вспомните из курса биологии, каковы особенности функций и размещения в живой клетке ДНК и РНК.

Распространение нуклеиновых кислот в природе. Познакомимся с ещё одним, немногочисленным, но уникальным по своей биологической роли классом соединений — *нуклеиновыми кислотами* (НК). НК — биополимеры, состоящие из мономеров, называемых *нуклеотидами*.

Существуют два основных типа НК. *Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)* — самые длинные и сложно устроенные молекулы из существующих в земной природе. Например, ДНК человека составляет три миллиарда пар

нуклеотидов ($2 \cdot 10^{10}$ км). Молекулы *рибонуклеиновых кислот (РНК)* гораздо короче, но их значение в природе также огромно.

Как вы уже знаете из курса биологии, ДНК является *важнейшей частью хромосом* всех живых организмов. Молекула ДНК хранит *генетическую информацию*, которая передаётся от поколения к поколению. Каждая клетка живых организмов содержит в своём ядре всю информацию об организме, которая передаётся через синтез огромного количества разнообразных белковых молекул. Белки же, выполняя функции ферментов (катализаторов химических реакций), управляют всей жизнедеятельностью клетки. Таким образом, белкам и нуклеиновым кислотам принадлежит первостепенная роль в живой природе.

РНК находится преимущественно в цитоплазме клеток — там, где осуществляется процесс биосинтеза белка.

Азотистые основания — фрагменты нуклеотидов — мономеров нуклеиновых кислот. Обязательным компонентом нуклеотидов являются азотистые основания, относящиеся к гетероциклическим соединениям (см. § 30).



Какие соединения называются гетероциклическими? Приведите примеры азотсодержащих гетероциклов.

Азотистые основания, образующие нуклеиновые кислоты, являются окси- и аминокпроизводными двух гетероциклических соединений, содержащих атомы азота, — *пиримидина* и *пурина*.

Азотистые основания представляют собой довольно сложные соединения, между которыми могут возникать водородные связи. Такие связи устанавливаются не только между атомами водорода и кислорода, но и между атомами водорода и азота, входящими в состав гетероциклов и функциональных групп. Между парами азотистых оснований **аденин — тимин**, а также **гуанин — цитозин** возникают водородные связи, способные удерживать эти соединения одно возле другого (рис. 76). Именно водородные связи являются материальной основой принципа комплементарности.

Комплементарность — структурное соответствие двух цепей нуклеиновых кислот, при котором аденину и гуанину в одной цепи соответствует тимин (или урацил) и в другой — цитозин, и наоборот.

В соответствии с этим принципом возникает и поддерживается вторичная структура (спираль) молекулы ДНК и осуществляется «сборка» молекул информационных РНК.

Нуклеотиды — мономеры нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты, так же как полисахариды и полипептиды, являются *биополимерами*. *Принцип построения их полимерных цепей имеет следующие особенности.*

1. В состав НК входят пять различных *нуклеотидов* (мономеров): **аденозин (А)**, **тимидин (Т)**, **гуанозин (Г)**, **цитидин (Ц)**, **уридин (У)**. Названия

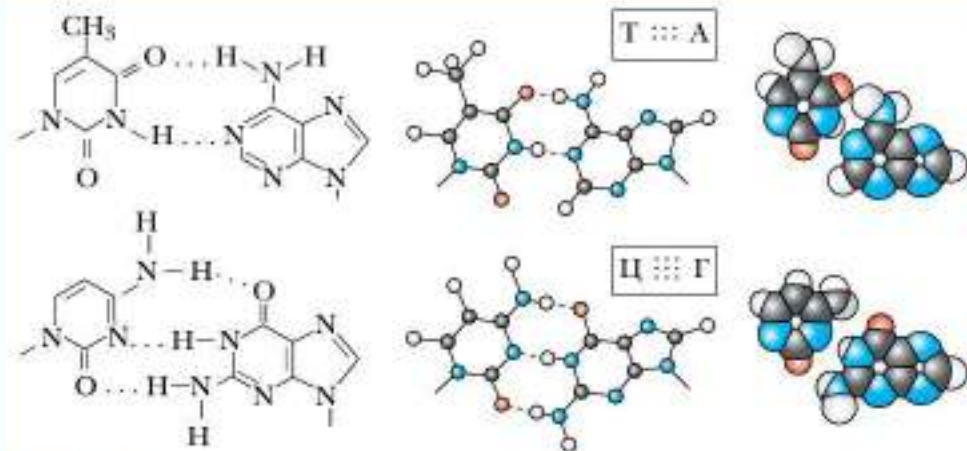


Рис. 76. Структурные формулы пуриновых и пиримидиновых азотистых оснований, входящих в состав ДНК, и модели их молекул



Рис. 77. Общая схема строения нуклеотида

нуклеотидов производится от названия азотистого основания с добавлением суффикса *-оз* или *-ид*.

2. Все мономеры имеют одинаково сложное строение и состоят из трёх частей: азотистого основания, углевода и остатка фосфорной кислоты (рис. 77).

Из общей схемы видно, что по химической природе нуклеотиды являются фосфорными эфирами нуклеозидов (азотистое основание + моносахарид), в которых остаток фосфорной кислоты связан с моносахаридом.

3. Нуклеотиды ДНК и РНК различаются по двум признакам.

Нуклеиновые кислоты	Признаки состава	
	Углевод	Азотистое основание
ДНК	Дезоксирибоза	А, Т, Г, Ц
РНК	Рибоза	А, У, Г, Ц



ДНК и РНК различаются по набору азотистых оснований: *урацил* и *тимин* в равной степени *комплементарны аденину*, но именно присутствие одного из них в полимерной цепи является специфичным для ДНК или РНК.

В рисунках и схемах при записи последовательности нуклеотидов в полимерной цепи используют первые буквы названий азотистых оснований и точками показывают число устанавливающихся между ними водородных связей – две или три:

Ц ::: Г; А ::: Т; А ::: У

Каждая пара состоит из пуринового и пиримидинового оснований.

Общие представления о структуре ДНК. ДНК хранит и передаёт генетическую информацию. Её молекулы имеют очень большую длину. Они надёжно упакованы в хромосомах. Две полимерные цепи нуклеотидов удерживаются вместе водородными связями азотистых оснований (рис. 78, *а, б*). Двойная спираль ДНК как бы намотана на белковую основу подобно нити на катушке (рис. 78, *в*).

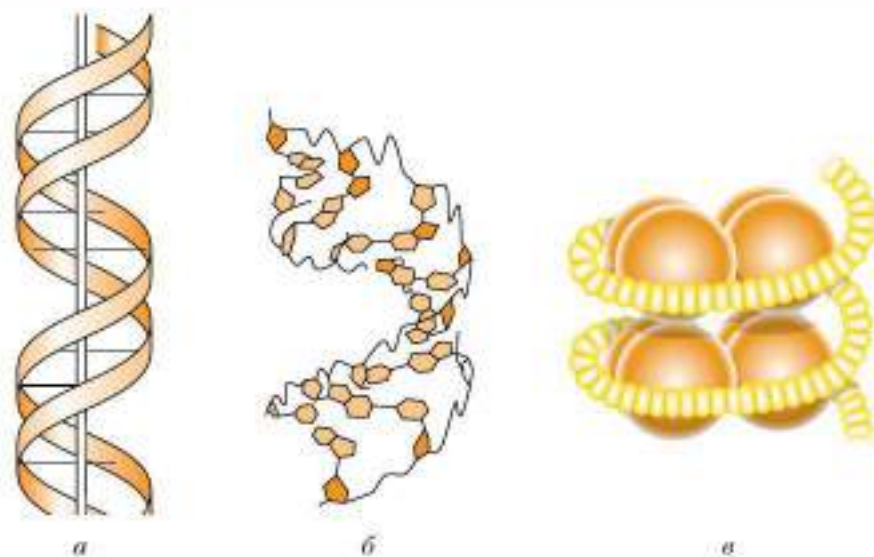


Рис. 78. Строение ДНК: *а* – модель фрагмента двойной спирали; *б* – схема «спивающих» нуклеозиды водородных связей между комплементарными основаниями; *в* – нитевидная ДНК хромосомы, намотанная на белковую основу

Каждая полимерная цепь ДНК содержит определённую последовательность нуклеотидов. Этой последовательности строго соответствует последовательность мономеров второй (комплементарной) цепи.

Например, последовательности нуклеотидов первой цепи Т – Ц – Т – Г – А должна соответствовать следующая очередность в комплементарной цепи: А – Г – А – Ц – Т.

Однако сама молекула ДНК в биосинтезе белка непосредственного участия не принимает. Она лишь передаёт необходимую информацию на считываемые с неё молекулы *матричных РНК* (мРНК) на основе принципа комплементарности.

Процесс переноса информации с ДНК на РНК основан на том же принципе комплементарности. Только в сборке молекулы РНК вместо нуклеотидов, содержащих тимин, участвуют нуклеотиды с урацилом (напомним, что и остаток углевода в нуклеотидах РНК иной: вместо дезоксирибозы — рибоза, это ясно уже из названия кислот).

Итак, с разных фрагментов (генов) ДНК информация постоянно считывается на матричные РНК. Именно они перемещаются в цитоплазму и становятся матрицами, с которых считывается последовательность аминокислот в соответствующих строящихся молекулах белков.

Многолетние достижения в исследовании процесса биосинтеза белка активно реализуются в современной генной инженерии и других науках.

Основные понятия

**ДНК • РНК • Нуклеотиды • Принцип комплементарности
• Комплементарные цепи**

Вопросы и задания

1. Что такое ДНК и как в молекулах ДНК хранится генетическая информация?
2. На нейтрализацию аминокислотной кислоты потребовалось 10 г гидроксида натрия с массовой долей примесей 2 %. Какое количество вещества соли при этом образовалось?
3. В чём сущность и роль принципа комплементарности азотистых оснований?
4. Вычислите массу соли, которая образуется при взаимодействии 30 г аминокислотной кислоты с 250 г 10%-го раствора серной кислоты.
5. Используя знания о влиянии водородной связи на структуру и свойства органических соединений различных классов, составьте обобщающую схему-конспект «Роль водородных связей в природе».

Глава 14. Природные источники и способы переработки углеводородов. Промышленный органический синтез

В настоящее время развитие органической химии даёт возможность получать (искусственно синтезировать) все вещества, которые встречаются в живой природе. Однако многие из них, в первую очередь углеводороды, выгоднее получать из природных источников.

Природными источниками углеводородов являются нефть, каменный уголь, природный газ. Более 90 % добываемых углеводородов сжигается в двигателях внутреннего сгорания, в топках тепловых электростанций для обогрева жилых помещений. Это большое расточительство. Природные углеводороды – сырьё для промышленного органического синтеза.

§ 39

Нефть. Нефтепродукты

- ? Какая информация о нефти вам уже известна?
Перечислите физические свойства нефти.
Назовите нефтепродукты, их состав и применение.

Физические свойства нефти. Нефть – маслянистая жидкость, от светлого до почти чёрного цвета, с характерным запахом. Залегает в толще земной коры на разных глубинах. Она немного легче воды ($\rho = 0,73\text{--}0,97\text{ г/см}^3$) и практически в ней не растворяется.

Нефть представляет собой сложную смесь различных, в основном жидких, углеводородов (алканов, циклоалканов и ароматических), в которых растворены твёрдые и газообразные углеводороды. Поэтому она не имеет постоянной температуры кипения. Состав нефти различается в зависимости от месторождения. Например, бакинская нефть богата циклоалканами, грозненская – предельными углеводородами. Кроме углеводородов, нефть содержит органические соединения, включающие кислород, серу, азот.

Нефтепродукты и их применение. Сырую нефть в промышленности обычно не применяют. Она широко используется как источник химического сырья. Для получения ценных продуктов на нефтеперерабатывающих заводах нефть подвергают переработке. Сначала её очищают, а затем производят *первичную переработку* – **перегонку нефти** – разделение нефти на фракции (бензин, лигроин, керосин и др.), каждая из которых представляет собой смесь углеводородов с определёнными интервалами температуры кипения. В таблице 20 указаны фракции, на которые обычно разгоняют нефть.

Таблица 20. Продукты перегонки нефти

Фракции нефти	Состав	Температура кипения, °С	Применение
Бензин	От C_5 до C_{11}	40–200	Авиационное и автомобильное топливо, хороший растворитель
Лигроин	От C_8 до C_{14}	150–250	Горючее для тракторов, растворитель в лакокрасочной промышленности, идёт на переработку в бензин
Керосин	От C_{12} до C_{18}	180–300	Горючее для тракторов, реактивных самолётов
Газойль (соляровое масло)	Тяжёлые углеводороды	Выше 300	Дизельное топливо

Перегонка нефти – это физический процесс.

Прямой перегонке подвергается вся добываемая нефть. Основными аппаратами при перегонке нефти являются трубчатая печь для нагревания нефти и ректификационная колонна (рис. 79).

Сырая нефть содержит большое количество растворённых в ней полутных нефтяных газов и лёгких углеводородов, которые при хранении нефти могут выделяться (при этом меняется состав нефти). Чтобы уменьшить потери и предотвратить загрязнение атмосферы, их предварительно извлекают из нефти до её переработки. Этот процесс получил название **стабилизации нефти**.

Нефть нагревают в трубчатой печи до температуры 350 °С, образовавшиеся пары вводят в ректификационную колонну снизу, где продолжают нагрев до кипения. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями — барботажные колпачковые колонны тарельчатого типа



(рис. 80). Пары нефти, поднимаясь вверх, проходят через отверстия в тарелках, постепенно охлаждаются и сжижаются на определённых тарелках в зависимости от температуры кипения. Чем выше расположена тарелка, тем меньшую температуру кипения имеет конденсированная на ней жидкость. Менее летучие углеводороды сжижаются на первых тарелках, образуя газойлевую фракцию, более летучие углеводороды поднимаются вверх и образуют керосиновую фракцию, ещё выше сжижаются углеводороды лигроиновой фракции, и самые лёгкие углеводороды образуют бензиновую фракцию. Таким образом из ректификационной колонны отбираются дистилляты. Часть бензина подаётся обратно в колонну, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся углеводородов. Отобранные дистилляты проходят через холодильник и отводятся как товарные продукты.



Рис. 79. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти: 1 – трубчатая печь; 2 – ректификационная колонна; 3 – холодильник

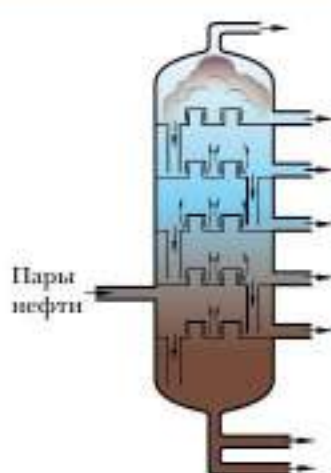


Рис. 80. Устройство ректификационной колонны

После отгонки из нефти светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, лигроина) остаётся вязкая чёрная жидкость – *мазут*. Мазут также является ценным нефтепродуктом – он представляет собой смесь углеводородов с большим числом атомов углерода. Его подвергают дополнительной переработке в вакуумной установке, нагревают выше 350 °С и перегоняют под уменьшенным давлением, чтобы предупредить разложение углеводородов. Перегонка нефти осуществляется в основном на двухступенчатых (атмосферно-вакуумных) установках, в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, другая – при давлении 5–8 кПа.

При переработке мазута выделяют смазочные масла: веретённое, машинное, цилиндрическое и др. Из мазута некоторых сортов нефти получают вазелин и парафин. Мазут применяют и в качестве жидкого топлива в котельных установках.

После отгонки мазута остаётся нелетучая тёмная масса — *гудрон*, который используется в производстве асфальта.

При перегонке нефти получают от 5 до 20 % главного её продукта — *бензина*.

Проблема. Число средств автомобильного и авиационного транспорта растёт с каждым годом. Бензин и керосин, получаемые при перегонке нефти, не могут удовлетворить всё возрастающий спрос. Каким образом получить бензин и керосин дополнительно?

В 1891 г. русским инженером В.Г. Шуховым был найден дополнительный источник получения бензина из высококипящих фракций нефти — химический способ переработки нефти. При высокой температуре происходит расщепление углеводородов с длинной цепью на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Этот процесс называется **крекингом** (англ. *cracking* — «расщепление»).

Крекинг — вторичный процесс переработки нефтепродуктов. Это процесс термического или каталитического расщепления молекул углеводородов, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Термический крекинг проводится при температуре 420–550 °С и давлении до 5 МПа. Термический крекинг используется для получения котельного топлива из гудрона, высокоароматизированного сырья и т. д.

При термическом крекинге происходит разрыв углеродных цепей и образуются более простые предельные и непредельные углеводороды:



Образовавшиеся вещества могут разлагаться и дальше:





Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвлённой цепью атомов углерода.

В бензине термического крекинга содержится много алкенов, которые повышают **детонационную стойкость**, однако такой бензин менее стоек при хранении, так как алкены легко окисляются и полимеризуются. При сгорании такого бензина образуется нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Чтобы повысить стойкость при хранении, к бензину термического крекинга добавляют антиокислители, препятствующие его осмолению.

Детонация — взрывное сгорание бензина. Чтобы разобраться в этом явлении, давайте рассмотрим работу автомобильного двигателя внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя засасывается смесь паров бензина с воздухом. Смесь сжимается поршнем до определённого давления и поджигается с помощью электрической искры. Чем сильнее сжимается эта смесь, тем большую мощность развивает двигатель и тем меньше он расходует горючего. Пары различных по структуре углеводородов по-разному выдерживают сильное сжатие. Многие из них при сжатии воспламеняются (взрываются) преждевременно, в результате чего скорость распространения пламени достигает 1500–2500 м/с. Это приводит к резкому скачкообразному возрастанию давления в цилиндре, от удара взрывной волны о поршень появляется резкий стук в цилиндре, мощность двигателя падает, происходит сильный износ деталей.

Детонационная стойкость бензина измеряется октановым числом.

Октановое число — условная единица измерения, численно равная содержанию в объёмных процентах изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с *n*-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия, что и топливо.

Например, бензин имеет октановое число 95, это значит, что он допускает такое же сжатие без детонации, как смесь, состоящая из 95 % изооктана и 5 % *n*-гептана.

Октановое число бензина можно увеличить путём добавления тетраэтилсвинца $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (этилирование). Однако следует учесть, что продукты сгорания такого горючего загрязняют окружающую среду токсичными соединениями свинца. Кроме этого, этилированный бензин выводит из строя детали и узлы автомобиля, непосредственно соприкасающиеся с топливом. Поэтому во многих странах действует запрет на использование этилированного бензина. Сейчас для улучшения свойств бензина всё больше используется, например, 2-метил-2-пропанол.

Если крекинг вести при температуре 700 °С, то образуются лёгкие непредельные углеводороды (этилен, ацетилен) и ароматические углеводороды (бензол, толуол). Такой вид крекинга называется *пиролизом*.

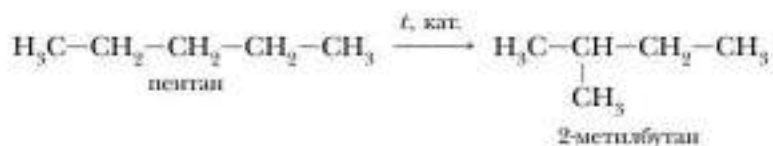
Пиролиз — это разложение органических веществ без доступа воздуха при высокой температуре и обычном давлении.

Для получения светлых нефтепродуктов используется **каталитический крекинг**. При каталитическом крекинге происходит расщепление углеводородов при более низкой температуре (450–500 °С). В присутствии катализатора образуются углеводороды с разветвлённой цепью.

Каталитический крекинг имеет ряд преимуществ перед термическим:

- высокая скорость процесса (выше в 500–4000 раз);
- образуется бензин с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, так как происходит изомеризация углеводородов;
- большой выход газообразных продуктов, являющихся сырьём для органического синтеза;
- образуется бензин с высоким октановым числом и высокой стойкостью при хранении.

При каталитическом крекинге наряду с расщеплением тяжёлых углеводородов происходит изомеризация углеводородов:



В каталитическом крекинге в качестве катализаторов ранее применялись природные глины с содержанием оксида алюминия, сейчас — синтетические алюмосиликаты. Отрицательным моментом в этом процессе было то, что дорогой катализатор быстро покрывался нелетучими продуктами разложения углеводородов, закоксовывался и уже через несколько минут терял свою активность. Было принято очень важное инженерное решение — сконструировали установки, работающие по принципу циркуляции катализатора (из реактора катализатор непрерывно поступает в регенератор, где восстанавливает свою активность, и после этого вновь возвращается в реактор). Кроме того, процесс осуществляется по принципу «кипящего слоя» (рис. 81). Такой же принцип используется при производстве серной кислоты (см. учебник химии для 9 класса).

Каталитические методы переработки нефтепродуктов развиваются сейчас быстрыми темпами.

Следует остановиться на ещё одном очень важном способе переработки нефтепродуктов — **риформинге**. Риформинг проводится с целью получе-

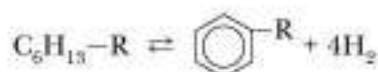
ния индивидуальных ароматических углеводородов и водорода или бензина с повышенным содержанием аренов. В этом процессе в качестве катализатора используется платина.

Риформинг делится на следующие виды:

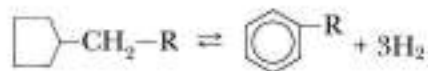
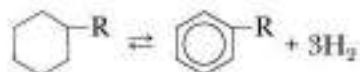
- *ароматизация* – получение индивидуальных аренов;
- *облагораживание бензинов* – получение бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Важнейшие реакции, проходящие при риформинге

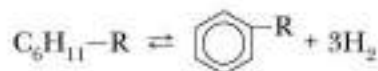
1. Дегидроциклизация алканов:



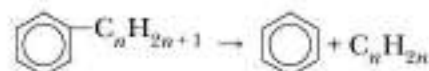
2. Дегидрирование шестичленных и пятичленных циклоалканов:



3. Циклодегидрирование алкенов:



4. Деалкилирование ароматических углеводородов:



В основе этих процессов лежат химические реакции, разработанные русским учёным Н.Д. Зелинским.

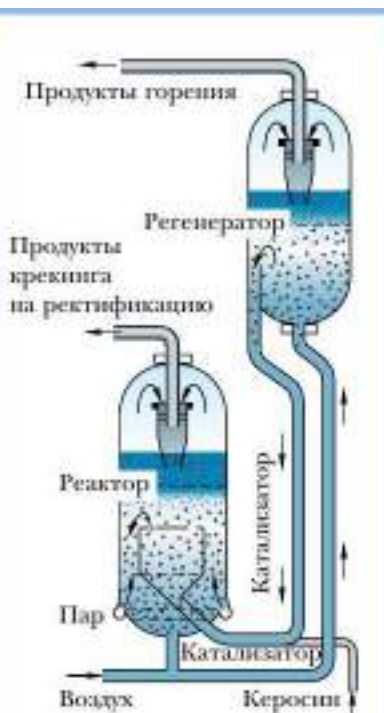


Рис. 81. Установка для каталитического крекинга в «кипящем слое»



Николай Дмитриевич
Зелинский
(1861-1953)

Основные понятия

Перегонка нефти • Крекинг • Каталитический и термический крекинг • Детонационная стойкость • Пиролиз • Риформинг

Вопросы и задания

1. Чем отличается бензин прямой перегонки от бензина термического крекинга?
2. Чем отличается бензин термического крекинга от бензина каталитического крекинга?
3. Напишите уравнения химических реакций, которые могут происходить с углеводородом состава $C_{14}H_{30}$ при крекинге нефти.
4. Запишите уравнения химических реакций, лежащих в основе риформинга.
5. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 20 м^3 природного газа, содержащего 93 % метана, 4 % этана и 3 % азота?
6. Подготовьте свои предложения о возможности улучшения химико-технологического процесса переработки нефти и повышения качества бензина.

§ 40

Коксохимическое производство



Что вам известно о каменном угле?

Назовите важнейшие месторождения каменного угля в России.

Каменный уголь — наиболее распространённый вид твёрдого топлива. Запасы каменного угля в природе значительно превосходят запасы нефти. В нашей стране находится почти половина всех мировых запасов угля.

Одним из основных способов получения углеводородов из каменного угля является его **коксование**. При этом осуществляется сухая перегонка (пиролиз) каменного угля при температуре $900\text{--}1200^\circ\text{C}$. Продуктами коксования каменного угля являются: *кокс*, *каменноугольная смола*, *сырой бензол* (смесь бензола и других ароматических углеводородов), *сульфат аммония*, *коксый газ*.

Основная цель коксования каменного угля — получение кокса, который, являясь восстановителем, в больших масштабах используется для выплавки чугуна. Кокс содержит 96–98 % углерода.

Коксование каменного угля осуществляется в коксовой печи (рис. 82) — реакторе периодического действия. Современная коксовая печь — это сложное теплотехническое сооружение, состоящее:

- из камеры для коксования;
- регенераторов для нагрева газа и воздуха;



Рис. 82. Схема устройства коксовой печи

- газосборника — системы отвода летучих продуктов коксования;
- обогревательного простенка, в котором расположены отопительные каналы.

Процесс коксования продолжается 14 часов.

После отделения полученного кокса образовавшиеся летучие продукты (прямой коксовый газ) подвергаются охлаждению. В результате этого конденсируется *каменноугольная смола*. Несконденсированными остаются аммиак, бензол и его гомологи, водород, оксиды углерода, лёгкие углеводороды (метан, этилен) и др. *Аммиак* улавливается при пропускании несконденсированных газов через раствор серной кислоты, при этом образуется сульфат аммония, который используется как азотное удобрение. Затем отделяют *бензол* из смеси аренов. Оставшийся *коксовый газ* — обратный коксовый газ — используется в качестве топлива или как сырьё химической промышленности, так как в его состав входят: водород (57–61 %), метан (23–28 %), оксиды углерода, газообразные углеводороды различной природы.

Каменноугольная смола содержит сложную смесь органических веществ: нафталин, антрацен, фенолы, крезолы, пиридин и его гомологи и т. д. Каменноугольную смолу подвергают переработке, выделяя индивидуальные вещества.

Другим способом переработки каменного угля является его *гидрирование*.

Гидрированием твёрдого топлива называется процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты. Это процесс каталитический и осуществляется при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. Образующуюся смесь углеводородов используют в качестве моторного топлива вместо продуктов нефтепереработки.



Вопросы и задания

1. Какие основные продукты получают из каменного угля?
2. Какие вещества входят в состав коксового газа? Для получения каких органических и неорганических веществ он используется?
3. Какие вещества входят в состав каменноугольной смолы? Напишите их структурные формулы и укажите области применения.
4. Какой объем воздуха (н. у.) израсходуется при сжигании 100 л коксового газа, содержащего 60 % водорода, 25 % метана, 5 % оксида углерода(II), 6 % азота, 4 % оксида углерода(IV)? Объемная доля кислорода в воздухе составляет 20 %.

§41

Природный и попутный нефтяные газы

? Повторите свойства предельных углеводородов и их применение.

Природный газ. Разведанные запасы природного газообразного топлива на Земле велики, превышают 60 трлн м³, а прогнозируемые запасы оцениваются в 200 трлн м³.

Крупнейшие газовые месторождения в мире находятся в Алжире, Иране, США, Нидерландах. В России это Западная Сибирь (Уренгойское, Заполярье), Республика Коми (Вуктыльское), Астраханская и Оренбургская области. Месторождения распределены неравномерно: 75 % природного газа приходится на районы Сибири и Дальнего Востока.

Состав природного газа зависит от месторождения. Основной его компонент — *метан*. Его доля может достигать 98,9 % (обычно существенно меньше). Кроме метана, в природном газе содержатся: этан — до 0,3 %, пропан — до 0,2 %, бутан — до 0,1 %, оксид углерода(IV), азот и водород — до 0,5 %.

В настоящее время до 90 % природного газа используется в качестве газообразного топлива: на металлургических заводах, на тепловых электростанциях, в стекловаренных печах и т. д., в быту. Природный газ начинают применять для автомобильного транспорта, так как этот вид топлива экологически более чистый.

Газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твёрдым топливом:

- высокую теплоту сгорания;
- лёгкость воспламенения;
- возможность предварительного нагрева и получения высокой температуры;
- отсутствие золы и шлака при нагревании;
- отсутствие дыма, малое содержание оксида серы (IV), что способствует улучшению экологического состояния окружающей среды;
- удобство и дешевизна транспортировки.

В то же время природный газ является важным источником сырья для химической промышленности.

? Для производства каких веществ и материалов применяется в качестве сырья природный газ?

При использовании природного газа в быту особенно опасна утечка газа, так как при больших концентрациях он вызывает удушье. Смешанный в определённых пропорциях с воздухом, он становится взрывоопасен.

Проблема. Как обнаружить утечку газа?

Попутный нефтяной газ. Этот газ тоже является природным, но особое название он получил потому, что находится над нефтью и растворён в ней вследствие высокого давления. При добыче нефти из-за резкого падения давления газ легко отделяется от нефти.

В попутных нефтяных газах содержится меньше метана, чем его гомологов. Средний состав попутных газов выглядит так: CH_4 (30,8 %), C_2H_6 (7,5 %), C_3H_8 (21,5 %), C_4H_{10} (20,4 %), C_5H_{12} (19,8 %) и выше.

При использовании попутного нефтяного газа его разделяют на следующие фракции (табл. 21).

Таблица 21. Характеристика попутных нефтяных газов

Название фракции	Состав	Применение
Сухой газ	CH_4 , C_2H_6	Для получения ацетилена, водорода, в качестве топлива
Пропан-бутановая смесь	C_3H_8 , C_4H_{10}	В виде сжиженного газа используется как высококалорийное топливо
Газовый бензин	Углеводороды с C_5 и выше	Добавка к бензинам для улучшения их воспламенения при запуске двигателя внутреннего сгорания

Выводы

1. Природными источниками углеводородов являются: нефть, каменный уголь, природный газ.
2. Природный газ используют как топливо и как химическое сырьё. Большое промышленное значение имеет термическое разложение метана.
3. Сырую нефть применяют только в качестве исходного материала для получения продуктов её перегонки (бензина, керосина, соляровых масел, смазочных масел, парафина, гудрона).
4. Бензин — смесь лёгких углеводородов. Выход бензина увеличивают за счёт крекинга нефтепродуктов. Качество бензина зависит от его детонационной стойкости. Детонационная стойкость бензина повышается путём изменения его состава при проведении реакций изомеризации, ароматизации (риформинг) углеводородов или добавлении к бензину специальных веществ.

Основные понятия

Природный газ • Попутный нефтяной газ

Вопросы и задания

1. Чем отличается состав природного газа от попутного нефтяного газа?
2. Какие фракции выделяют из попутного нефтяного газа и для чего их используют?
3. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:
 - а) $C \leftarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_3Cl \rightarrow \left(-H_2C - \underset{\substack{| \\ Cl}}{CH} - \right)_n$
 - б) $n\text{-бутан} \rightarrow \text{изобутан} \rightarrow 2\text{-хлор-2-метилпропан}$
этилен \rightarrow этиловый спирт
4. Рассчитайте объём воздуха, который пошёл на сжигание 8 л бутана, если объёмная доля негорючих примесей составляет 2 %. (Объёмы газов измерены при н. у.)
5. Используя различные источники информации, в том числе Интернет, составьте схему «Природный газ — ценное сырьё химической промышленности». Запишите соответствующие уравнения химических реакций.

Глава 15. Полимеры — синтетические высокомолекулярные соединения

Вы уже знакомы в некоторой степени с полимерами — высокомолекулярными соединениями (природными, искусственными, синтетическими). В этой главе мы приступим к систематическому изучению синтетических полимеров: пластмасс, волокон, каучуков, с каждым годом приобретающих всё большее значение в хозяйстве. Вы познакомитесь со свойствами и применением синтетических полимеров, производство которых играет большую роль в ускорении научно-технического прогресса и в жизни человека.

§ 42

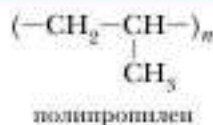
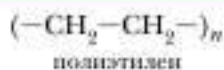
Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях

? Приведите примеры современных полимеров и укажите области их применения.

Какие вы знаете способы получения высокомолекулярных соединений? В чём отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации?

В чём особенности строения полимеров?

Приведём несколько примеров *высокомолекулярных соединений*, или полимеров.



Задание. Вспомните, что такое мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации. Установите отличие молекулы мономера от элементарного звена.

Строение и структура полимеров. Огромные молекулы полимеров построены из элементарных звеньев — остатков мономеров. Число n — степень полимеризации — обозначает количество элементарных звеньев. Оно колеблется от 1000 до 100 000 и более. Чем больше n , тем больше молекулярная масса полимера.

Высокомолекулярные соединения имеют M_r от нескольких тысяч до миллионов. Поэтому огромные молекулы полимеров называют *макрмолекулами* (от греч. *makros* – «большой», «длинный»). В состав полимеров входят макромолекулы разной длины, имеющие разную молекулярную массу, в связи с этим следует пользоваться понятием *средней молекулярной массы*. Когда говорим о молекулярной массе полимера, мы всегда должны помнить, что эта величина усреднённая, в отличие от низкомолекулярных веществ. Например, молекулярная масса полиэтилена 30 000 – это значит, что в нём могут быть макромолекулы с массой 28 000, 30 000, 32 000.

Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Имеет значение и то, как соединяются друг с другом молекулы мономеров. Образованные из них макромолекулы могут иметь *линейную*, *разветвлённую* или *пространственную структуру* (рис. 83).

Элементарные звенья в макромолекулах линейных полимеров *соединяются в длинные цепи*. Поперечный размер цепей ничтожен по сравнению с их длиной. Цепи могут изгибаться в пространстве в различных направлениях или сворачиваться в клубок (см. рис. 83, *а*). Представьте себе мысленно длинную тонкую медную проволоку. При вращении она будет изгибаться в разные стороны. Так и линейные полимеры обладают особым свойством – *гибкостью*. Чем длиннее цепь полимера, тем больше проявляется это свойство. В результате гибкости макромолекулы полимеров постоянно меняют свою форму.

Линейную структуру имеют такие природные полимеры, как натуральный каучук и целлюлоза, а из синтетических полимеров – полиэтилен низкого давления, капрон и др.

Разветвлённой структурой обладают крахмал, полипропилен, полиэтилен высокого давления (см. рис. 83, *б*). Гибкость разветвлённых макромолекул зависит от степени разветвления. Чем больше разветвлённость, тем меньше гибкость.

Пространственную структуру имеют шерсть, резина, фенолформальдегидные полимеры. Их макромолекулы «сшиты» между собой отдель-

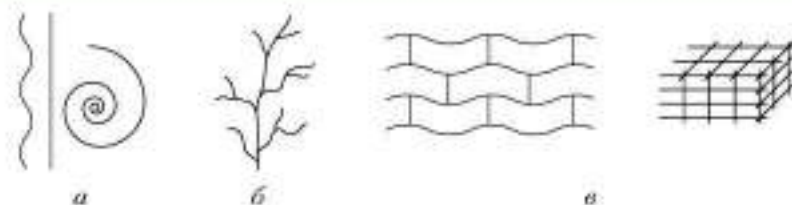


Рис. 83. Схематическое изображение структуры макромолекул полимеров: линейная (*а*), разветвлённая (*б*), пространственная (*в*)

ными атомами или группами атомов. Такие полимеры ещё называют сшитыми или сетчатыми (см. рис. 83, в).

Получение полимеров. Высокомолекулярные соединения получают *полимеризацией* и *поликонденсацией*. С этими способами вы уже знакомы.

Задание. На конкретном примере запишите уравнения реакций полимеризации и поликонденсации, покажите сходство и различие этих реакций.

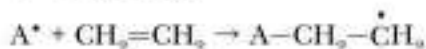
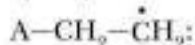
В реакцию **полимеризации** вступают молекулы с кратными связями. Химическая реакция протекает за счёт разрыва одних химических связей и возникновения других. В результате реакции полимеризации образуются высокомолекулярные соединения и при этом *не выделяются побочные продукты*.

Рассмотрим **механизм реакции полимеризации**. Реакция полимеризации в зависимости от условий протекает по двум механизмам: свободнорадикальному и ионному, которые состоят из иницирования цепи, роста цепи и обрыва цепи.

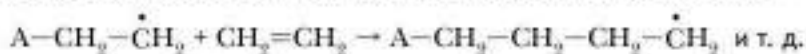
Свободнорадикальный механизм рассмотрим на примере реакции полимеризации этилена. К этилену добавляют вещество-инициатор $A-A$, которое при нагревании распадается на два свободных радикала (происходит симметричный разрыв ковалентной связи):



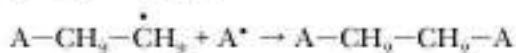
Затем свободный радикал иницирует молекулу мономера, т. е. под влиянием свободного радикала происходит разрушение π -связи в молекуле мономера, при взаимодействии радикала A^{\bullet} с этиленом образуется радикал

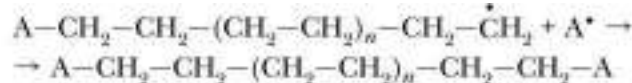


Образовавшаяся частица с неспаренным электроном (радикал) действует на следующую молекулу мономера, и происходит увеличение цепи этой частицы. Образуется более длинная частица с неспаренным электроном:



Удлинение цепи будет продолжаться до тех пор, пока не встретятся два радикала, в этом случае образуется макромолекула, т. е. произойдёт обрыв цепи:



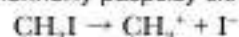


Ионный механизм реакции полимеризации

Реакция начинается с несимметричного разрыва ковалентной связи:



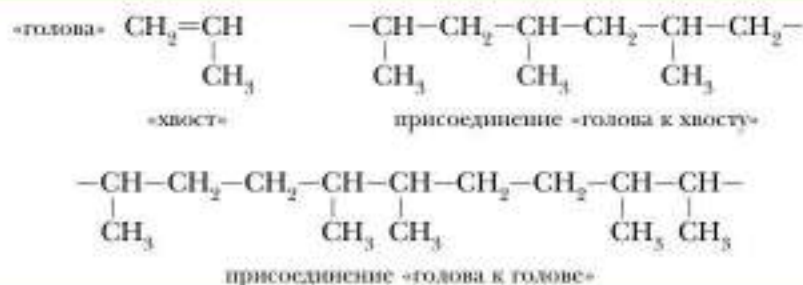
Частица А теряет электрон, который был предоставлен ею для образования общей электронной пары, связывающей атомы или частицы А и В, приобретает положительный заряд и превращается в катион А⁺. Частица В, захватывая чужой электрон, превращается в отрицательно заряженный ион — анион В⁻. К ионному разрыву склонны полярные и легко поляризуемые связи. Например:



В этом случае реакция полимеризации протекает с помощью **катализатора**, способного образовывать ионы. Если образуется катион (положительный ион), то такая полимеризация называется катионной, если образуется анион (отрицательный ион) — это анионная полимеризация. Для катионной полимеризации катализаторами являются кислоты, соли: AlCl₃, TiCl₄ и др. Для анионной — основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения: Al(C₂H₅)₃ и др. Они позволяют получать полимеры, обладающие упорядоченной структурой, высокими техническими характеристиками. Образовавшийся ион инициирует процесс, присоединяется к мономеру. После этого происходит рост цепи: образовавшийся ион многократно взаимодействует с молекулами мономера, сохраняя заряд на крайнем углеродном атоме растущего иона. Затем происходит обрыв цепи с выделением катализатора.

Ещё раз обратимся к строению полимеров. Например, при полимеризации пропилена возможно образование макромолекул, в которых по-разному могут размещаться элементарные звенья.

Если назвать часть молекулы пропилена, которая находится с одной стороны от двойной связи, «головой», а с другой — «хвостом», то при полимеризации молекулы могут соединяться между собой в строгой последовательности, т. е. *регулярно* — «голова к хвосту» и «голова к голове»:



Регулярное строение молекулы влияет на физико-механические свойства полимера, обеспечивает плотную упаковку макромолекул. Такие полимеры твёрдые, прочные, из них изготавливают трубы, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий и т. д.

Если в полимере метильные группы располагаются беспорядочно относительно углеродной цепи, то такой полимер называют полимером *нерегулярного* строения, т. е. полимеризация происходит случайным образом.

Полимер нерегулярного строения аморфен, мягок, эластичен и гибок. Из него изготавливают водостойкие материалы и кровельные покрытия. Синтез таких полимеров явился большим достижением химической науки.

В процессе реакции поликонденсации наряду с высокомолекулярным соединением образуется побочный продукт – низкомолекулярное вещество (H_2O , HCl).

В реакции **поликонденсации** взаимодействие мономеров друг с другом происходит в несколько стадий. Сначала вступают в реакцию две молекулы, образуется димер, к которому затем присоединяется третья молекула, затем четвёртая, пятая и т. д. В результате образуется высокомолекулярное соединение. Чтобы получить полимер с большой молекулярной массой, необходимо из реакции постоянно выводить низкомолекулярное вещество.

Структура полимера определяется в этом случае числом функциональных групп в исходных мономерах. Если в мономере содержатся две такие группы, то образуются *линейные* полимеры. Если три и более – образуются разветвлённые, или *пространственные*, полимеры.

Свойства полимеров. Высокомолекулярные соединения, в отличие от низкомолекулярных веществ, *могут быть только в двух агрегатных состояниях: твёрдом и жидком*. Полимер из твёрдого состояния переходит в жидкое в интервале температур, что объясняется наличием в полимере макромолекул с различной молекулярной массой.

Большинство полимеров в воде не растворяются. Линейные и разветвлённые полимеры в органических растворителях набухают, а пространственные – не растворяются и не плавятся без разложения. При длительном действии на полимер кислорода воздуха, воды, света и температуры в структуре полимера происходят изменения: полимер «старее» – макромолекулы разрываются. Для предотвращения этого процесса или при необходимости его замедления нужно добавлять различные вещества: антиокислители, фото-стабилизаторы и др.

По отношению к нагреванию полимеры подразделяются на *термопластичные (термопласты)* и *терморезактивные (реактопласты)*.

К **термопластичным** относятся полимеры с линейной или разветвлённой структурой (полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. д.). Термопласты при остывании не затвердевают, сохраняют способность вновь переходить в вязкотекучее состояние при повторном нагреве. Изделия из термопластичных полимеров изготавливают методом литья под давлением. Расплавленный полимер продавливают в форму, затем материал застывает,

и образуется нужное изделие. Термопластичные полимеры можно подвергать многократной переработке.

Терморективные – это тоже полимеры с линейной или разветвлённой структурой, но с большим числом активных функциональных групп. При нагревании эти группы вступают в химические взаимодействия – образуется пространственная трёхмерная («сшитая») структура в полимерной фазе. Это происходит при получении (формовании) готовых изделий из полимеров. Полимер при этом затвердевает, и изделие теряет способность переходить в вязкотекучее состояние. К реактопластам относятся фенолоформальдегидные смолы.

Свойства и применение полимеров. Рассмотрим наиболее распространённые полимеры и полимерные материалы на их основе.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – твёрдое вещество, в тонком слое бесцветное, прозрачное, жирное на ощупь, напоминает парафин, легче воды. По химическим свойствам полиэтилен схож с предельными углеводородами: на него не действуют концентрированные серная и соляная кислоты и щёлочи, однако азотная кислота его разрушает. Выброшенные полиэтиленовые пакеты, бутылки и другая тара не утилизируются в природе, а загрязняют её. Полиэтилен горит голубым слабо светящимся пламенем. Он обладает термопластичностью.

Различают полиэтилен двух видов: *полиэтилен низкого давления* и *полиэтилен высокого давления*. Способ получения полимера влияет на физико-технические свойства. Полиэтилен высокого давления имеет плотность, равную 0,92–0,93 г/см³, температуру размягчения 110–125 °С, а полиэтилен низкого давления имеет плотность 0,94–0,97 г/см³, температуру размягчения 130–140 °С. Молекулярная масса первого полиэтилена – 18 000–45 000, в нём отсутствует строгая линейность. Молекулярная масса второго – около 300 000, и его макромолекулы имеют мало ответвлений; следовательно, межмолекулярные силы взаимодействия в нём выше, гибкость макромолекул больше, поэтому полиэтилен низкого давления более прочен механически. Полиэтилен – нетоксичный материал, поэтому из него изготавливают изделия домашнего обихода. Благодаря своим ценным качествам полиэтилен широко применяется в качестве хорошего диэлектрика, например при изготовлении кабелей для радиоэлектронных и телевизионных устройств. По причине высокой реакционной устойчивости его используют для изготовления труб, антикоррозионных покрытий, ёмкостей.

Давайте познакомимся со свойствами полиэтилена на практике.



1. Поместите кусочек полиэтилена в стакан с водой. Что вы наблюдаете?
2. Кусочек полиэтилена положите на металлическую пластинку и с помощью спиртовки и тигельных щипцов нагрейте его на огне. Затем стеклянной палочкой осторожно измените форму полиэтилена и дайте остыть образцу. Изменится ли при этом форма?

3. Кусочек полиэтилена с помощью тигельных щипцов внесите в пламя. Что вы наблюдаете?
 4. С помощью стеклянной палочки попытайтесь вытянуть нити из расплавленного полиэтилена. Что вы наблюдаете?
 5. Проверьте, обесцвечивает ли полиэтилен бромную воду и раствор перманганата калия, для чего в пробирки с этими растворами поместите кусочки полиэтилена и слегка подогрейте их. Что вы наблюдаете?
- Сделайте выводы о свойствах полиэтилена.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$ — твёрдое, жирное на ощупь вещество

белого цвета, легче воды, плотность его равна $0,92 \text{ г/см}^3$. Молекулярная масса полипропилена составляет $80\,000\text{--}200\,000$. Полипропилен отличается от полиэтилена более высокой температурой размягчения — $160\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ и большей механической прочностью. По химическим свойствам они схожи.

Полиэтилен и полипропилен обладают хорошими электроизоляционными и газо-, водонепроницаемыми свойствами, поэтому их используют в качестве электроизоляционного, газо- и водонепроницаемого материала, для изготовления аппаратуры, труб, различных ёмкостей, деталей. В тонком слое полиэтилен и полипропилен пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому из них производят плёнку, которую используют в парниках, теплицах (рис. 84).



Рис. 84. Плёнка для покрытия теплицы изготовлена из полипропилена

Полистирол $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ — аморфный полимер, имеет линейную

структуру.

Это твёрдый полимер, прозрачный, плотность его равна $1,05\text{--}1,07 \text{ г/см}^3$. Молекулярная масса от $50\,000$ до $300\,000$. Термопластичен. Размягчается при температуре $80\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$, легко растворяется в органических растворителях, поэтому изделия из него можно склеивать. Устойчив к кислотам и щелочам. При температуре $315 \text{ }^\circ\text{C}$ полистирол легко деполимеризуется, при этом образуется исходный мономер — **стирол**.

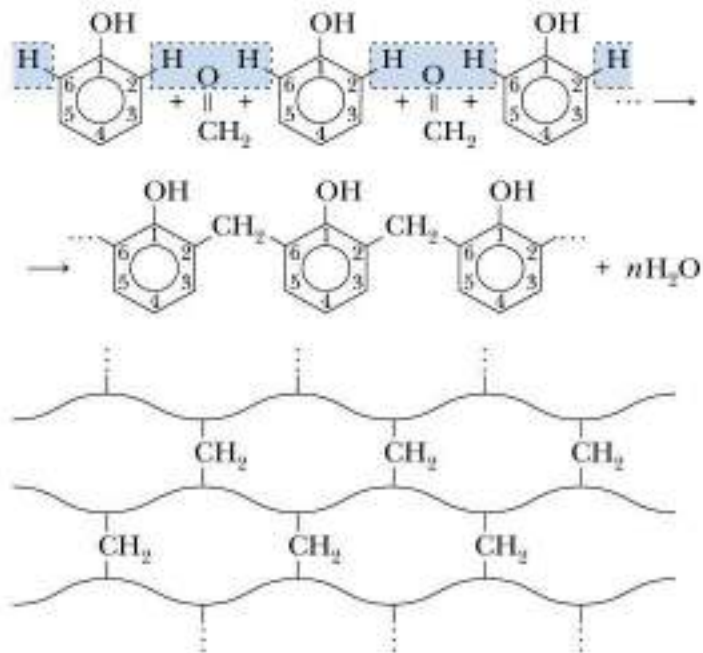


В большую пробирку поместим немного полистирола в виде крошки, закроем пробирку пробкой, в которую вставлена газоотводная трубка с длинным концом (в качестве холодильника). Конец газоотводной трубки опустим в другую пробирку, которая должна быть помещена в химический стакан, заполненный холодной водой. Осторожно нагреваем пробирку с полистиролом до тех пор, пока не заметим, что в пробирке-приёмнике собралось немного жидкости. Опишите физические свойства полученной жидкости. Проверьте с помощью раствора перманганата калия, к каким углеводородам относится стирол.

Применение полистирола очень разнообразно — от плёнки в электрических конденсаторах толщиной 0,02 мм до толстых плит из пенополистирола. Полистирол обладает высокими электроизоляционными свойствами, поэтому его применяют в радиотехнике, на телевидении. Полистирол можно вспенивать газами. При этом образуется пенополистирол, который обладает тепло- и звукоизоляционными свойствами, поэтому его используют в строительстве. Полистирол является нетоксичным полимером, из него изготавливают различную посуду.

Фенолоформальдегидные пластмассы (фенопласты). Основой этих пластмасс является фенолоформальдегидная смола, которую получают реакцией поликонденсации.

В реакцию вступают мономеры фенол и формальдегид в присутствии катализатора (кислоты или щёлочи):

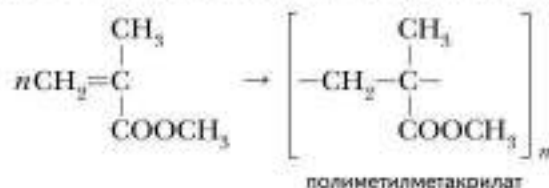


В результате этой реакции образуются высокомолекулярное соединение — фенолоформальдегидная смола и низкомолекулярное вещество — вода. В данной реакции участвуют атомы водорода молекулы фенола, находящиеся в положениях 2 и 6. В кислой среде при небольшом избытке фенола образуются **новолаки** — низкомолекулярные смолы линейного строения. При взаимодействии фенола и фенолформальдегида, взятых в равных количествах или при избытке формальдегида, образуется **резол**, который напоминает по структуре новолак, однако некоторые из его бензольных колец содержат группы CH_2OH . Резолы с небольшой молекулярной массой (800–1000) растворимы в спирте, ацетоне. Такие растворы используются в качестве клеев (БФ-2, БФ-6), лаков, герметиков. К резольной смоле добавляют наполнители (древесную муку, стекловолокно и др.), пластификатор, антиокислители и всю эту смесь нагревают. При повышенной температуре реакция поликонденсации продолжается и во взаимодействие вступает атом водорода фенола, находящийся в положении 4. Линейные макромолекулы «сшиваются» между собой метиленовыми группами от формальдегида. Полимер приобретает пространственную структуру.

Резольная смола превращается в **резит**. Этот полимер при повышенной температуре разлагается, не размягчаясь.

Фенопласты нашли широкое применение, так как они прочные, износостойкие и коррозионно-устойчивы, хорошие электроизоляторы. Из них изготавливают шарики подшипников и шестерни для машин, выдерживающие большие нагрузки, тормозные накладки для автомашин и мотоциклов, ступени для эскалаторов, телефонные аппараты, их широко используют в радио- и электротехнике.

Полиметилметакрилат (органическое стекло, оргстекло, плексиглас) — твёрдое, бесцветное, прозрачное и светостойкое вещество, пропускает 74 % ультрафиолетового излучения, не разбивается при ударе, легко обрабатывается механическими способами, склеивается. Полимер имеет линейную структуру, термопластичен. Получают его радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии инициатора:



Полиметилметакрилат применяется для остекления самолётов, судов, автомобилей, используется для производства светотехнических изделий, часовых и оптических стёкол, увеличительных стёкол, зубных протезов, пломб, медицинских приборов, в качестве материалов для лазерной техники и т. д. Полиметилметакрилат можно окрашивать во все цвета.

Сегодня нет ни одной отрасли хозяйства, где бы не использовались пластмассы. Они настолько вошли в нашу жизнь, что мы не можем без них обойтись. Пластмассы с успехом заменяют многие материалы, в том числе и металлы. Однако производство пластмасс в ряде случаев вызывает экологические проблемы. Они не подвергаются распаду в природе и поэтому загрязняют почву, водоёмы. Вокруг больших городов образуются горы синтетического мусора. В течение года люди выбрасывают более 500 млн т различных отходов, четвертая часть которых – полимеры. В настоящее время остро стоит вопрос о переработке отходов из полимерных материалов – полиэтилена, полипропилена, полихлорвинила.

Основные понятия

Полимеризация • Поликонденсация • Линейная, разветвлённая, пространственная структура • Термопластичные и термореактивные полимеры • Полиэтилен • Полипропилен • Полистирол • Фенолоформальдегидные пластмассы • Полиметилметакрилат

Вопросы и задания

1. Какими общими физическими свойствами обладают полимеры? Почему они не имеют постоянной температуры кипения?
2. Приведите примеры термопластичных и термореактивных полимеров. В чём их основное различие? Какова причина этого различия?
3. Как объяснить высокую прочность линейных полимеров?
4. Почему полиэтилен и полипропилен можно назвать предельными высокомолекулярными углеводородами?
5. Из каких полимеров были изготовлены пуговицы, если при соприкосновении с нагретым утюгом их поверхность деформировалась? Выберите правильный ответ.
 - а) полиэтилен
 - б) фенолоформальдегидная смола
 - в) тефлон
6. Почему отходы от термопластичных полимеров (брак) можно отправлять на вторичную переработку, а отходы от термореактивных полимеров – нет? Дайте обоснованный ответ.
7. Рассчитайте массу полиэтилена, которую можно получить из 89,6 л этилена (н. у.), если выход составляет 50 % от теоретического. Выберите правильный ответ.
 - а) 0,56 г
 - б) 56 г
 - в) 56 кг
 - г) 5,6 кг
8. Подготовьте электронную презентацию на тему «Экологические проблемы, возникающие в связи с производством синтетических полимеров».



- ? Какие углеводороды называют алкадиенами?
 К каким углеводородам относится натуральный каучук?
 Каковы свойства натурального каучука?
 Что такое вулканизированный каучук?

В данном параграфе мы познакомимся ещё с одним видом высокомолекулярных соединений – *эластомерами*. К эластомерам относятся *каучуки* и *резина*. Это полимеры, которые под действием механической нагрузки изменяют форму, а при снятии этой нагрузки возвращаются к первоначальному состоянию. По своему строению они занимают промежуточное положение между термопластичными и терморезистивными полимерами.

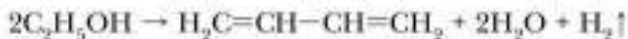
Вспомните процесс вулканизации каучука. Обладая более высокими физико-механическими показателями – большей прочностью и эластичностью по сравнению с каучуком, резина быстро завоевала признание.



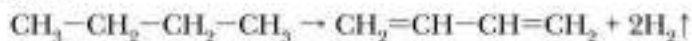
Сергей Васильевич
 Лебедев
 (1874–1934)

Проблема. Когда и почему возник спрос на каучук? Обоснуйте ваше мнение.

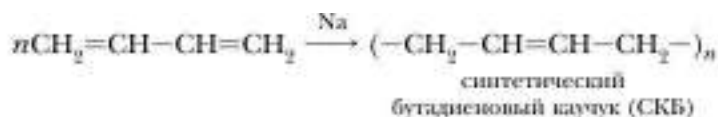
Первое в мире крупное промышленное производство синтетического каучука было организовано в бывшем Советском Союзе в 30-е гг. XX в. по способу, разработанному русским учёным С.В. Лебедевым. Он из этилового спирта в присутствии катализатора получил бутадиев-1,3. При этом этиловый спирт одновременно подвергался дегидрированию и дегидратации:



В настоящее время бутадиев-1,3 получают дегидрированием бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах, или из продуктов пиролиза нефти:

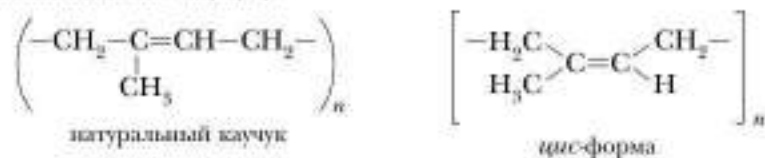


После получения бутадиев С.В. Лебедев осуществил реакцию полимеризации диенового углеводорода в присутствии инициатора – металлического натрия:



Проблема. Полученный *синтетический каучук* обладал свойствами натурального каучука, однако он уступал ему по таким важнейшим свойствам, как эластичность, прочность, износостойкость. В чём причина?

Изучение пространственного строения натурального каучука позволило установить, что в звеньях его макромолекул метиленовые группы $-\text{CH}_2-$ расположены по одну сторону двойной связи, т. е. его макромолекулы имеют *цис*-строение. Причём метильные группы $-\text{CH}_3$ регулярно повторяются. Таким образом, *натуральный каучук* находится в *цис*-форме и имеет ещё стереорегулярное строение. Такая пространственная структура способствует скручиванию макромолекул в клубок, тем самым обеспечивает высокую *эластичность* каучуку:



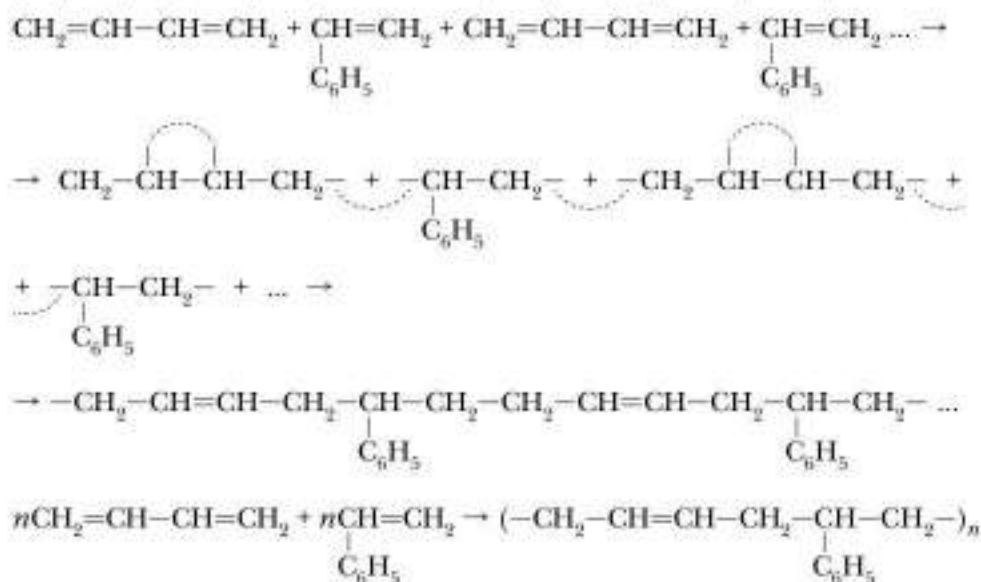
В результате кропотливой работы по подбору катализаторов в 1957 г. группе советских учёных удалось получить бутадиеновый каучук стереорегулярного строения в *цис*-форме. В отличие от первого синтетического бутадиенового каучука нестереорегулярного строения его назвали **дивиниловым**. Этот вид каучука по эластичности напоминал натуральный каучук, но превосходил его по стойкости к истиранию.

Позже был получен *синтетический изопреновый каучук* (СИ) стереорегулярного строения в *цис*-форме, который также превосходил по свойствам натуральный каучук.

Задание. Составьте уравнение реакции полимеризации изопрена, выделите структурное звено в полимере и запишите его *цис*-форму.

Синтез стереорегулярных каучуков является величайшим достижением химической науки и промышленности. В последние годы получают разнообразные синтетические каучуки, обладающие высокой стойкостью к бензину, керосину, смазочным маслам, тещу и т. д.

В реакцию полимеризации могут вступать не только одинаковые, но и разные мономеры. Такая реакция называется **сополимеризацией** (совместная полимеризация), а образующийся продукт — **сополимером**. Реакция сополимеризации позволяет получать высокомолекулярные соединения с улучшенными физико-химическими свойствами. Например, бутадиен-стирольный каучук (БСК) получают реакцией сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола:



Бутадиен-стирольный каучук обладает свойством газонепроницаемости. Используется в производстве лент для транспортёров, автокамер. Однако у этого вида каучука недостаточная термостойчивость.

Основные понятия

Эластомеры • Натуральный каучук • Синтетический каучук • Стереорегулярное строение • Цис-транс-изомеры • Эластичность • Сополимеризация • Сополимер



Вопросы и задания

- 1. Чем объясняется высокая эластичность природного каучука?
- 2. Встречались ли вы с гуттаперчей? Приведите примеры. Гуттаперча — *транс*-изомер полиизопрена, она, как и натуральный каучук, является природным полимером. Напишите формулу *транс*-изомера полиизопрена.
- 3. Рассчитайте массу хлоропренового каучука, полученного при полимеризации 10 моль 2-хлор-бутадиена-1,3. Выход продукта

составил 50 % от теоретически возможного. Выберите правильный ответ.

- а) 442,5 г в) 0,4 кг
б) 885 г г) 8,85 кг

4. Как получить изопреновый каучук из 2-метилбутана? Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.
5. Чем отличается реакция сополимеризации от реакций: а) полимеризации; б) поликонденсации? Разъясните на примерах.
6. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:
бутан → бутен-1 → бутадиен-1,3 → дивиниловый каучук
Укажите условия реакций.

§44

Синтетические волокна



Какие синтетические волокна вам известны?

Приведите примеры синтетических волокон, с которыми вы встречаетесь в быту.

Перечислите свойства этих волокон.

Что такое эластичность и пластичность?

Приведите примеры веществ, проявляющих эти свойства.

Волокнами называют материалы, частицы которых представляют гибкие и прочные тела с длиной, многократно превышающей размеры поперечного сечения, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий.

С детства вы знакомы с природными, или **натуральными**, волокнами (лён, хлопок, шерсть, шёлк). Они входят в состав тканей, из которых шьётся одежда. Однако природные волокна не могут удовлетворить возрастающий спрос, к тому же цена на изделия из них достаточно высока. Шерсть на овце за три месяца отрастает в среднем на 30 мм, а на заводе химического волокна прядильная машина за одну минуту вытягивает до 5000 м нити. Поэтому возникла необходимость получать волокна химическим путём. Химические волокна формируются из органических природных или синтетических полимеров.

В зависимости от природы исходного полимера химические волокна делятся на **искусственные** и **синтетические** (рис. 85).

Искусственные волокна получают в результате переработки природных полимеров, а **синтетические волокна** – синтетических полимеров.

Для производства химических волокон используют только полимеры, состоящие из гибких макромолекул линейной или слабо разветвлённой структуры.



Рис. 85. Схема классификации волокон

Химическое волокно, независимо от природы и способа получения, представляет одиночное волокно. В полимере макромолекулы расположены беспорядочно. Чтобы макромолекулы имели упорядоченное строение, его надо вытянуть в длинные нити. Для этого полимер расплавляют или растворяют и пропускают через мелкие отверстия в фильере в среду, где струйка полимера затвердевает и превращается в длинное тонкое волокно (рис. 86). При прядении полимера из раствора формирование волокна происходит в осадительной ванне, содержащей вещества, регенерирующие полимер в виде волокна («мокрое» прядение). В любом случае количество одиночных волокон, их толщина зависят соответственно от числа отверстий в фильере и от их диаметра.



Рис. 86. Схема формирования волокна: 1 — прядильная головка; 2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта

Таблица 22. Структура и применение химических волокон

Вид химического волокна	Структура волокна	Применение
Мононити	Одиночные длинные нити	В производстве текстильных изделий (трикотаж) и изделий технического назначения (автомобильный корд, рыболовные снасти, транспортёрные ленты и др.)
Комплексные нити	Две и более одиночные нити, скрученные или склеенные между собой	В виде тонких кручёных нитей – для изготовления изделий народного потребления. В виде толстых нитей повышенной прочности – в производстве резино-технических изделий и корда
Штапельные нити	Короткие отрезки тонких одиночных нитей	Перерабатываются в пряжу и идут на изготовление текстильных изделий

Текстильная промышленность, производящая предметы народного потребления, использует около 70 % химических волокон.

В настоящее время производство синтетических волокон интенсивно развивается. Рассмотрим некоторые из этих волокон.

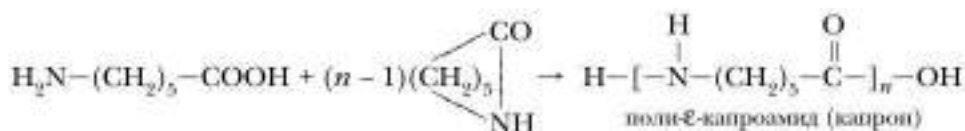
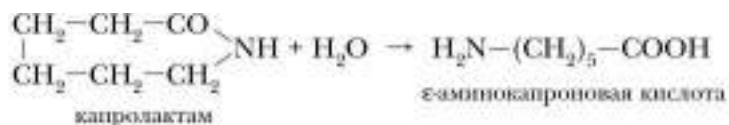
Капрон. Знакомы ли вы с капроном? Встречались ли вам изделия из капрона? Что вы можете сказать об этом волокне?

Капрон $(-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-)_n$ – твёрдое вещество белого цвета, размягча-

ется при температуре 210 °С, устойчив к действию большинства растворителей, окислителей и восстановителей. В воде не гниёт, однако не устойчив к действию кислот. Ткани, изготовленные из капрона, не мнутся, их легко стирать.

Капрон – это полиамидное волокно, так как в строении имеется пептидная (амидная) группировка: $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-$. Полиамидные волокна обладают цен-

ным свойством – у них высокая прочность на разрыв (до 800 кг/см²). В основе получения капрона лежит *реакция полимеризации капролактама*. Под действием воды, кислот и растворов солей происходит раскрытие капролактаманного цикла:

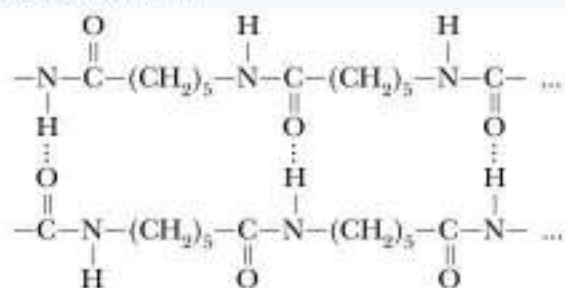


Полимер имеет линейную структуру и является термопластичным, образуется в виде смолы. Для того чтобы получить волокно, как вы уже знаете, расплавленную смолу продавливают через отверстия в фильтре, затем подвергают специальной обработке, после чего скручивают в нити.



Кусочек капрона (пластмассы) расплавьте в фарфоровой чашке или на жестяной пластине. Затем попытайтесь вытянуть с помощью стеклянной палочки нити из расплавленного капрона. Рассмотрите эти нити. Сравните их с полиэтиленовыми нитями.

Капроновые нити очень прочные. Капроновый канат в несколько раз прочнее каната из пеньки (лубяное волокно из стеблей конопли). Это объясняется наличием водородных связей, которые возникают между линейными макромолекулами:



Полиамиды химически инертны и очень прочны. Их прочность зависит от технологии производства. Поли-ε-капроамид используется как синтетическое волокно, которое применяется в текстильной промышленности, и как пластмасса для изготовления деталей машин (зубчатых колёс, подшипников), кордной ткани для автомобильных шин.

Лавсан. Название волокно получило по первым буквам слов «лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук», в которой оно впервые было получено. Лавсан относится к полиэфирным волокнам.

Оно сформировано из полиэтилентерефталата, который получается поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля (реакция не для запоминания):



Эта реакция идёт в присутствии катализаторов (Sb_2O_3 , Co_2O_3) при высокой температуре (280°C), давлении не менее $1,33$ кПа. Процесс поликонденсации завершается через $6-8$ часов. Превращение полимера в волокна происходит таким же образом, как и у капрона.

Волокно характеризуется высокой прочностью, износостойкостью, большой светостойкостью, является диэлектриком, устойчиво к кислотам, щелочам, однако концентрированные кислоты разрушают его.

Лавсан применяется в смеси с шерстью, хлопком для изготовления различных трикотажных изделий и тканей. Так как это волокно очень прочное, то из него изготавливают транспортёрные ленты, ремни, канаты, парусные ткани, рыболовные сети.

Химики многих стран постоянно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных. В последние годы даже закоренелые скептики могли воочию убедиться, что синтетические волокна по прочности и способности защищать от холода часто превосходят волокна природного происхождения.

Выводы

1. По происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС) делятся на природные, искусственные и синтетические. ВМС получают реакциями полимеризации и поликонденсации.
2. По свойствам ВМС делятся на термопластичные, терморезистивные.
3. Термопластичные полимеры (термопласты) – полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие – плавятся, а после охлаждения вновь застывают.



4. Термореактивные полимеры (реактопласты) при нагревании не размягчаются, а обугливаются (фенопласты).
5. Эластомеры при сжатии или при растяжении легко меняют форму, а при снятии нагрузки вновь её возвращают (резина).
6. Эластомеры по своему строению занимают промежуточное место между термопластичными и термореактивными полимерами.
7. Из полимеров изготавливают пластмассы, синтетические каучуки и волокна.

Основные понятия

Волокна • Классификация волокон • Натуральные и химические волокна • Искусственные и синтетические волокна • Капрон • Лавсан

Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических? Обоснуйте свой ответ.
- 2. Волокно нитрон достаточно прочное и хорошо сохраняет тепло. Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты, или акрилонитрила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$,

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CN} \end{array}$$

Напишите уравнение этой реакции.
- 3. Акрилонитрил получают по схеме:

$$2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 6\text{H}_2\text{O}$$

Вычислите количество вещества акрилонитрила, которое можно получить из природного газа объёмом 8 м^3 (н. у.), если объёмная доля пропена в нём составляет 10 %.
- 4. Синтетическое волокно нейлон получают реакцией поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и двухосновной адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Запишите уравнение реакции получения синтетического волокна. Объясните, почему это волокно относится к полиамидным волокнам.
- ✳ 5. Подготовьте электронную презентацию на одну из тем: «Полимеры в медицине», «Полимеры в быту», «Полимеры в технике», «Полимеры в искусстве».

Распознавание пластмасс

Цель работы: обобщить знания о пластмассах и проверить их химические свойства опытным путём, научиться их распознавать.

Соблюдайте технику безопасности при работе с нагревательными приборами и с горючими, а также резко пахнущими веществами.

Задание. Распознайте три вида пластмасс, выданных в пакетах без этикеток:

вариант 1 – полипропилен, полистирол, фенолоформальдегидная смола;

вариант 2 – полиэтилен, поливинилхлорид, органическое стекло.

Ход работы

1. Распознавание пластмасс рекомендуем начать с внешнего осмотра. Обратите внимание на цвет, прозрачность, твёрдость, прочность; пластмассовую плёнку проверьте на эластичность, а твёрдое изделие или кусочек пластмассы – на ощупь.

2. Определите относительную плотность пластмассы. Для этого воспользуйтесь стаканом с водой. (Не следует опускать в воду полиэтиленовые плёнки.)

3. Проверьте, являются ли выданные пластмассы термопластичными или терморезактивными, для этого слегка нагрейте образец пластмассы в тигельных щипцах (не до воспламенения!), попробуйте его деформировать, затем остудите.

4. Проверьте, как горят выданные вам образцы. Для этого возьмите тигельными щипцами образец пластмассы и нагрейте его в пламени до температуры воспламенения. Посмотрите, горит ли он вне пламени. Каков характер пламени? Ощущается ли запах?

Сжигайте пластмассу над подставкой железного штатива, над лотком для оборудования или над металлическим листом, защищая глаза и кожу от ожогов. При появлении дыма или запаха погасите образец, опустив его в кристаллизатор с водой.

5. Запишите ход работы, наблюдения, выводы. Если у вас есть затруднения в выполнении работы, воспользуйтесь таблицей 23.

6. Оформите отчёт о работе в произвольной форме.

Таблица 23. Распознавание пластмасс

Название, элементарное звено	Внешний вид	Отношение к нагреванию	Характер горения	Реакция на продукты разложения
1	2	3	4	5
1. Полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Твёрдый, в тонком слое бесцветный, прозрачный, жирный на ощупь, плавится парафин	Размягчается, можно вытянуть нити	Горит синеватым пламенем, распространяет слабый запах горящего парафина. Вне пламени продолжает гореть.	Обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия
2. Полипропилен $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Твёрдый, белого цвета, жирный на ощупь			
3. Поливинилхлорид $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Мягкий, эластичный	Размягчается при 60–70 °С, а при 100–120 °С разлагается	Горит коптящим пламенем. Вне пламени не горит	Выделяется хлороводород, который окрашивает влажную лакмусовую бумажку в красный цвет
4. Полистирол $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Твёрдый, прозрачный, хрупкий	Размягчается, легко вытягиваются нити	Горит коптящим пламенем, распространяет специфический запах. Вне пламени продолжает гореть.	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия

1	2	3	4	5
5. Полиметилметакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Твёрдый, прозрачный, прочный	Размягчается	Горит с характерным потрескиванием, распространяя резкий запах	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и растворяет перманганата калия
6. Фенолоформальдегидная смола (продукт поликонденсации фенола и формальдегида)	Твёрдая, чёрная или коричневая, механически прочная	Разлагается при сильном нагревании. Не размягчается	Загорается с трудом, обугливается, распространяя резкий запах фенола	—

Распознавание волокон

Цель работы: обобщить знания о волокнах, проверить опытным путём характерные химические свойства волокон и научиться их распознавать, пользуясь табличными данными.

Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами, щелочами и правила нагревания.

Ход работы

1. Ознакомьтесь с содержанием таблицы 24. Обратите внимание на признаки и свойства, характерные для каждого волокна. Подумайте, по каким признакам можно отличить одно волокно от другого. Составьте план опытов по распознаванию волокон для своего варианта.

2. Выполните следующие задания.

А. Определите по характеру горения нити, какая ткань была выделена для исследования:

вариант 1 – шерстяная, льняная;

вариант 2 – хлопчатобумажная, шёлковая;

вариант 3 – льняная, шёлковая.

Б. Используя таблицу 24, определите каждый образец ткани:

вариант 1 – капрон, хлопок, лавсан;

вариант 2 – лавсан, натуральная шерсть, нитрон;

вариант 3 – капрон, натуральная шерсть, лавсан.

3. Оформите отчёт о проделанной работе в произвольной форме.

Таблица 24. Распознавание волокон

Волокно (основа или элементарное звено)	Сжигание	Обнаружение продуктов разложения	Действие кислот и щелочей при 18–20 °С		
			HNO ₃ (конц.)	H ₂ SO ₄ (конц.)	NaOH (р-р)
1. Хлопчатобумажное (основа – целлюлоза)	Быстро стораёт; появляется запах жжёной бумаги	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет	Растворяется		Набухает
2. Шерсть (основа – белок)	Горит медленно; появляется запах жжёных перьев	Влажная лакмусовая бумажка окрашива- ется в синий цвет	Набухает и окрашивается в жёлтый цвет	Разру- шается	Растворя- ется
3. Ацетатное (основа – ацетилцел- люлоза)	Быстро стораёт; вне пламени горе- ние прекращается	Влажная лакмусовая бумажка окрашивает- ся в красный цвет	Растворяется		
4. Капрон $\begin{array}{c} \text{—N—(CH}_2\text{)}_5\text{—C—} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Плавится, образуя твёрдый блес- тящий шарик, вы- деляется неприят- ный запах	Влажная лакмусовая бумажка окрашива- ется в синий цвет	Растворяется		Не рас- творяется
5. Лавсан (сополимер этилениколя и терефталевой кислоты)	Плавится, затем горит контактом пламенем	Влажная лакмусовая бумажка не изменяет своего цвета	Не растворяется		
6. Нитрон (основа – полнарилонитрил)	Горит, образуется тёмный рыхлый матовый шарик	Влажная лакмусовая бумажка окрашива- ется в синий цвет	Не растворяется		Растворя- ется

Химические производства и несовершенная технология производства многих чрезвычайно важных для человека и общества органических веществ и материалов являются причиной многих экологических проблем. Большие выбросы и неутраченные производственные и бытовые отходы вызывают экологические катастрофы, связанные с загрязнением атмосферы, почвы, воды (разлив нефти и нефтепродуктов, выброс высокотоксичных веществ и др.).

В настоящее время наука разрабатывает новые малоотходные технологии, которые активно внедряются в производство. Наиболее опасные соединения запрещены для использования в больших масштабах. К производству и использованию опасных для окружающей среды и человека веществ и материалов применяется экологический мониторинг, жёсткая сертификация и строгий контроль.

Совершенно очевидно значение химического образования и экологической культуры для каждого человека в связи с возникновением экологических проблем, угрожающих нашей цивилизации в целом. Многие из окружающих нас веществ являются весьма опасными для жизни. Число синтетических веществ и материалов интенсивно растёт. Усиливается связанная с использованием таких материалов опасность их вредного воздействия на здоровье человека. Соблюдение норм и принципов химического производства, правил потребления веществ, утилизации отходов (производственных, бытовых) требует хороших знаний не только состава, строения, физических и химических свойств, но и важнейших биохимических и биологических функций многих органических соединений, а также основ экологической химии и химической экологии.

§ 45

Экологические проблемы и защита окружающей среды от загрязняющего воздействия органических веществ

- ? Какие группы факторов негативно влияют на состояние окружающей среды?
Приведите примеры негативного влияния некоторых органических соединений на окружающую среду и здоровье человека.

Экология (от греч. *oikos* — «дом», «местопребывание» и *logos* — «слово», «учение») — наука об отношениях живых организмов между собой и с окружающей средой. Химия вносит существенный вклад в экологическую науку,



Рис. 87. Система химико-экологического воздействия на окружающую среду и мер её защиты

и особенно *экологическая химия*, изучающая процессы, которые определяют химический состав и свойства объектов окружающей среды. Важной составной частью экологии является химическая экология, исследующая характер и последствия химического воздействия на окружающую среду и способы защиты от этого воздействия (рис. 87).

В задачи химической экологии входит изучение механизмов экологически значимых природных и промышленных процессов, их отходов, а также выявление антропогенных химических загрязнений окружающей среды (воздуха, воды, почвы, растительных и животных тканей) и способов ликвидации последствий, связанных с экологически опасными отходами и выбросами. Химическая экология направлена также на изучение состояния окружающей среды, её мониторинг и определение способов её защиты. На рисунке 88 стрелками обозначена взаимосвязь и направленность факторов и явлений, оказывающих воздействие на окружающую среду.

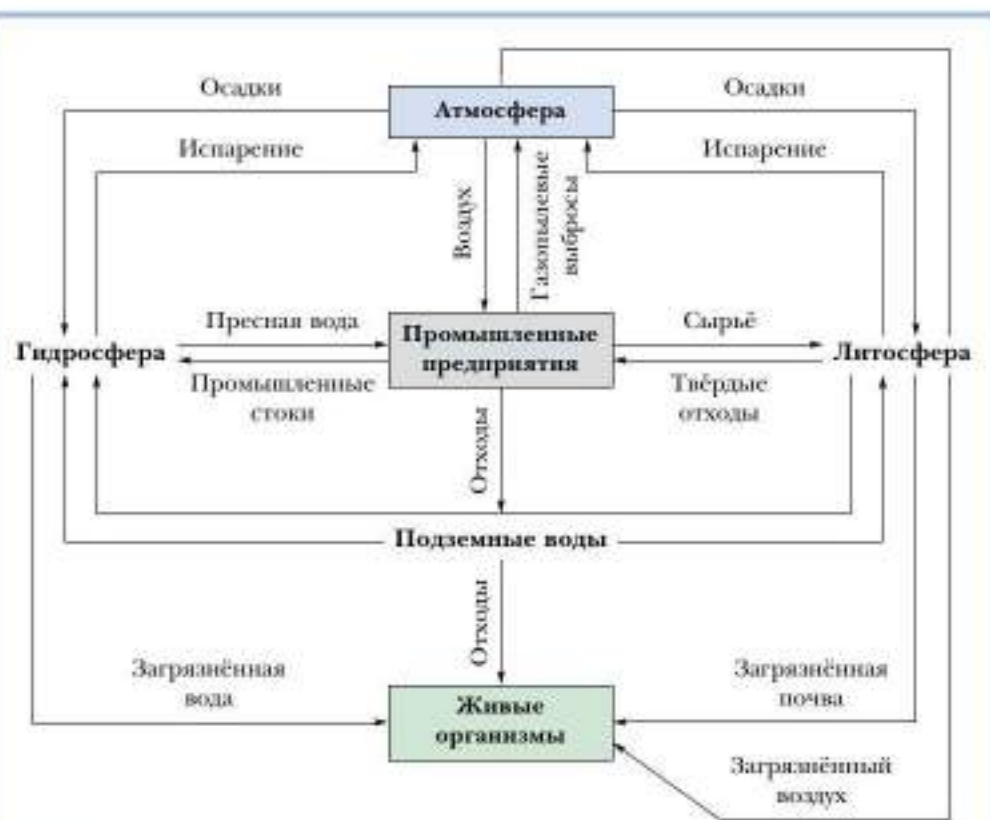


Рис. 88. Схема биохимического круговорота веществ и продуктов природных и производственных процессов в разных сферах окружающей среды

Воздействие многих органических соединений на окружающую среду и различные живые организмы чаще всего носит *комплексный характер*.

В окружающей среде постоянно осуществляется **биогеохимический круговорот веществ**. Круговорот захватывает все компоненты биосферы — атмосферу, стратосферу, гидросферу, литосферу, техногенные системы, поскольку они взаимосвязаны между собой. В этом процессе химические выбросы, не утилизированные и не обезвреженные своевременно, также попадают в биологические циклы, ухудшая состояние окружающей среды, наносят вред всему живому (рис. 88). Они создают сложные экологические ситуации, а порой приводят к глобальным катастрофам. Примерами могут служить крупнейшие разливы нефти и нефтепродуктов, радиационные катастрофы (подобные Чернобыльской), выбросы тепловых электростанций.

В то же время наука химия вносит огромный вклад в решение глобальных экологических проблем, создавая химические препараты для очистки сточных вод, обезвреживания естественных водоёмов и почвы и др.

Для предотвращения воздействия опасных выбросов объекты химической, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности размещают вдали от городов и зон отдыха, переводят производства на современные малоотходные технологии, вводят постоянный эколого-химический мониторинг как систему отслеживания состояния окружающей среды.

Наносимый бытовыми отходами вред окружающей среде и нашему здоровью зависит от каждого отдельного человека. Поэтому так важно владеть определёнными знаниями и умениями в области химии и экологии, проявлять заинтересованность, принимать посильное участие в решении экологических проблем.

Основные понятия

Экология, химическая экология • Окружающая среда • Биогеохимический круговорот веществ

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение химической экологии и укажите объекты её изучения.
- 2. Дайте интерпретацию схемы биогеохимического круговорота веществ и приведите примеры, конкретизирующие указанные на схеме процессы.
- 3. На сосудах с токсичными веществами используют этикетку с особым символом (череп и кости). Просмотрите материал курса органической химии и выберите соединения, для которых необходима такая этикетка о предупреждении токсичности.

Защита окружающей среды от загрязнения и воздействия вредных органических веществ

(Дополнительный материал к главе 16)

Рассмотрим некоторые классы органических соединений, которые содержат загрязнители окружающей среды, и связанные с ними экологические проблемы.

Алканы. Загрязнение алканами атмосферы, почвы, водоёмов в значительных масштабах происходит при добыче нефти и природного газа, при их транспортировке, производственной переработке, а также в процессе их применения. Наиболее масштабным является загрязнение алканами атмосферы. Основными источниками загрязнения атмосферы являются выбросы, выделяющиеся в результате горения углеводородов, а также газообразные углеводороды, поступающие в атмосферу при добыче природного и попутного газа и нефти. Последствиями этих явлений становятся парниковый эффект, ведущий к общему потеплению климата, а также негативное влияние их на жизнедеятельность организмов, в том числе на здоровье человека.

Из средств массовой информации мы знаем множество примеров экологических катастроф, вызванных разливом нефти и нефтепродуктов в морях и на морских побережьях. Нефть и нефтепродукты, пролитые в море, оказывают негативное влияние на его флору и фауну: гибнут рыбы, птицы, тюлени и другие животные. Вследствие разлива нефти страдают кожа и перья животных. Из-за образования на поверхности воды нефтяной плёнки, содержащей токсичные вещества, резко уменьшается приток кислорода из атмосферы, в результате погибают растения и животные, лишаясь пищи и возможности нормально дышать. Профилактика и борьба с последствиями разлива нефти ведётся самыми различными средствами и способами. Например, один из них основан на применении эластомеров.

По данным Международной организации труда, 70 % населения земного шара пользуется некачественной водой. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, 80 % заболеваний в мире обусловлено плохим качеством и антисанитарным состоянием воды. Поэтому в настоящее время разрабатываются всё новые и более эффективные способы очистки водоёмов и сточных вод, введён мониторинг качества воды.

Алкены. Загрязнение атмосферы, почв, воды алкенами и способы борьбы с ним аналогичны тем, которые описаны для алканов. Остановимся на двух аспектах экологических проблем, связанных с производством высокомолекулярных соединений на основе алкенов: собственно производстве и утилизации использованных изделий из ВМС.

Производство ВМС, особенно крупное, сильно **загрязняет атмосферу и почву** выбросами легколетучих неорганических и органических веществ как отходов производства: хлороводорода, фтороводорода, хлора, фтора, амми-

ака, синильной кислоты, этилена, пропилена, бутилена, винилхлорида и др. Являясь ядовитыми, они губительно действуют на всё живое на значительных территориях вокруг производства.

Другой сложной проблемой является **утилизация отходов ВМС**, особенно в связи с резким увеличением использования человеком пластмасс и синтетических волокон. Все мы наблюдаем огромное количество использованных полиэтиленовых пакетов и других изделий на пашнях, в местах отдыха, в прибрежных водах. Эти отходы плохо утилизируются. Твёрдые бытовые отходы из ВМС люди по своей экологической безграмотности обычно сжигают. Но такой способ утилизации создаёт новые экологические проблемы, так как при горении образуются токсичные продукты (фтороводород, оксиды азота и серы, хлорвинил, стирол, диоксин и др.). Всё это требует поиска новых технологий получения ВМС и утилизации отработанных изделий, синтеза новых ВМС, которые разрушаются живыми организмами.

Алкины. Экологические проблемы алкинов связаны прежде всего с производством ацетилена, имеющего широкое применение для сварки и резки металлов, гидролизом карбида кальция. Образующийся при этом в большом количестве сильно пахнущий карбидный шлам содержит токсичные примеси, которые затрудняют его переработку в строительный материал.

Алкадиены. Крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды является производство синтетического каучука и резины, а также изделий из них, особенно автомобильных и транспортных шин, что связано с целым комплексом химического сырья, продуктов производств и их отходов.

Крупные промышленные производства, химические комплексы являются серьёзнейшим источником загрязнения окружающей среды органическими и неорганическими отходами. Летучие опасные отходы, загрязняющие атмосферу: кислоты, галогены, оксиды серы и углерода, аммиак, фосген, синильная кислота, алканы, алкены, арены, алкадиены, альдегиды, кетоны и др. Промышленные стоки таких производственных комплексов содержат различные опасные для окружающей среды органические и неорганические вещества, в том числе соли тяжёлых металлов, фенолы и другие соединения, загрязняющие почву и водоёмы.

Ароматические углеводороды являются исходными продуктами для получения многих полезных для человека веществ и материалов (полимеров, красителей, физиологически активных веществ и др.). Основным источником их производства является уголь. При коксовании образуется каменноугольная смола и коксовый газ, из которых тоже получают множество нужных соединений. Другим источником ароматических углеводородов является нефть.

Наиболее крупным загрязнителем окружающей среды является коксохимическое производство. В процессе коксования угля атмосфера загрязняется **коксовым газом**. Следует отметить, что металлургия требует огромного количества кокса. В атмосферу при таком производстве выбрасывается большое количество вредных неорганических и органических соединений (оксиды углерода и серы, аммиак, метан, сероводород, синильная кислота, ненасыщенные

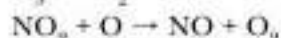
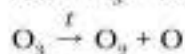
углеводороды и др.), а также продукты испарения каменноугольной смолы (фенол, пиридин, нафталин и ряд других аренов). Компоненты каменноугольной смолы существенно загрязняют водоёмы и подземные воды. Следствием отходов и выбросов коксохимического производства является серьёзное отравление растений и животных на значительной территории вокруг коксохимического производства. Особенно опасны его отходы и выбросы для северных территорий Сибирского и Уральского регионов, где сконцентрированы эти производства. Пониженная температура почвы и рек, бедность их флоры, промышленные сбросы в реки (Обь, Томь) практически исключают естественную биологическую очистку.

Загрязнение окружающей среды галогенуглеводородами

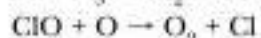
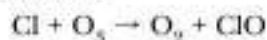
Остановимся на наиболее серьёзных и распространённых экологических проблемах, связанных с галогенуглеводородами.

Разрушение озонового слоя. Озоновый слой в стратосфере играет жизненно важную роль в предохранении всего живого на Земле от губительного воздействия радиации. Разложение озона вызывает не только ультрафиолетовая радиация, но и взаимодействие его со свободными радикалами. Они образуются в процессе взаимодействия озона с оксидами азота, молекулы которых имеют неспаренные электроны.

Поступление оксидов азота в атмосферу является одним из источников разрушения озонового слоя:



Запуск ракет и высотные полёты реактивных самолётов разрушают озоновый слой. Так, например, при общей массе орбитального корабля «Спейс Шаттл» 114 т и массе полезного груза 29,5 т (челнок) в процессе подъёма до высоты 50 км твёрдотопливная ракетная система выбрасывает 187 т углерода и его соединений, 7 т оксидов азота и уничтожает за полёт 10 млн т озона. Другой причиной истощения озонового слоя предположительно являются **фреоны** (фторхлоруглеводороды, в частности CF_2Cl_2 , CFCl_3). Они широко применяются в холодильных установках как хладагенты, а также как вещества, создающие повышенное давление в аэрозольных баллончиках. Существует мнение, что фреоны, поднимаясь в верхние слои атмосферы, вызывают разрушение озонового слоя Земли. В процессе фотохимического разложения фреонов образуется атомарный хлор, который активно реагирует с озоном:



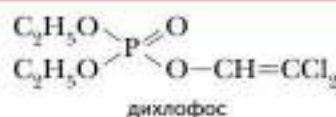
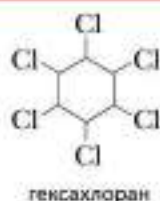
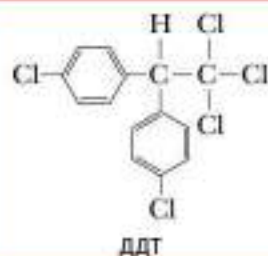
Процессы взаимодействия оксидов азота и атомарного хлора с молекулами озона постоянно возрождаются (т. е. являются цепными радикальными

процессами). Каждая из радикальных частиц вызывает разрушение большого количества озона, вызывая истощение озонового слоя, что способствует увеличению числа раковых заболеваний. Это явилось причиной принятия Международной конвенции по запрещению производства и применения фторхлоралканов в качестве хладагентов и аэрозольных веществ.

Поливинилхлоридные материалы (ПВХ) широко используются в изготовлении линолеума, искусственной кожи, изоляции для проводов, пропиток для тканей и других материалов. Они применяются не только для производственных нужд. Мы используем их и в повседневной жизни. Массовое применение поливинилхлоридных изделий остро ставит вопрос об их утилизации. Наиболее простым, дешёвым, но экологически и химически безграмотным способом утилизации отработанных материалов является сжигание. При этом образуются чрезвычайно токсичные продукты — **диоксины**. Даже в чрезвычайно малых концентрациях диоксин вызывает тяжёлые заболевания. Попадая с дождём в почву и воду, диоксины заражают и их. Следовательно, важной эколого-химической проблемой является разработка методов безопасного уничтожения использованных изделий из ПВХ.

Примером масштабного губительного действия химических соединений на растения и человека является применение американской армией во время войны с Вьетнамом дефолиантов (от лат. *folium* — «лист»), веществ, вызывающих искусственное опадание листьев с деревьев и кустарников, загрязнённых диоксидами.

Пестициды (от лат. *pestis* — «зараза» и *caedere* — «убивать») — ядохимикаты, используемые для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Их массовое применение также порождает серьёзные экологические проблемы. Из галогенопроизводных углеводородов, относящихся к пестицидам, наибольшую популярность и распространение получили ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) и 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, который называют гексахлораном. В настоящее время в большинстве стран, в том числе в России, запрещено использование ДДТ, но другие ядохимикаты продолжают применяться. На смену галогенопроизводным пришло новое поколение пестицидов (например, на основе фосфорсодержащих органических веществ). Но они также небезвредны, например дихлофос, который используют в быту для борьбы с мухами и другими насекомыми.



Пестициды ядовиты для животных и человека. Они накапливаются в почве и десятилетиями сохраняются в ней, не разлагаясь. С пищей пестициды попадают в организм животных, накапливаясь в компонентах пищевых цепей. Широко известны случаи обнаружения ДДТ у пингвинов в Антарктиде. Даже незначительные дозы ДДТ и гексахлорана в водоёмах подавляют развитие планктона, жизнедеятельность рыб, губительно действуют и на птиц, а также угрожают вымиранием целых видов животных. В настоящее время разрабатываются пестициды нового поколения — вещества избирательного действия, опасные только для насекомых определённого вида.

Кислородсодержащие органические соединения. Загрязняют окружающую среду такие кислородсодержащие органические соединения, как спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, а также побочные продукты их производства. Из спиртов наибольшую экологическую опасность представляет токсичный **метиловый спирт**. Он чрезвычайно ядовит, а при попадании в организм быстро окисляется до чрезвычайно токсичного формальдегида. Особенную тревогу вызывают возрастающие объёмы производства метилового спирта, применяемого для промышленного синтеза многих органических соединений. В перспективе производство метанола будет расширяться, так как намечается его широкое использование в качестве топлива. Экологические проблемы, связанные с фенолами и альдегидами, отражены в дополнительном материале в разделе «Производные углеводов».

Азотсодержащие органические соединения. В производствах, связанных с получением и применением аминов, часто используют высокотоксичные соединения (фосген, цианиды, сероуглерод и др.). Также происходит выброс токсичных веществ в атмосферу и выброс содержащих их сточных вод в водоёмы. Внедрение новых, более безопасных технологий уменьшит опасные выбросы в атмосферу. Многие нитросоединения, ароматические амины и почти все азокрасители обладают канцерогенными (вызывающими раковые заболевания) свойствами. Поэтому запрещено применять в пищевых продуктах, например, *п*-диметиламиноазобензол, который до 70-х гг. XX в. использовался для подкрашивания сливочного масла, и амарант, употреблявшийся для подкрашивания некоторых пищевых продуктов, косметических средств, лекарственных препаратов. Содержание вредных веществ в такой продукции не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК), устанавливаемую в процессе медицинских исследований.

Меры предотвращения экологических последствий заключаются в переходе производств на новые экологически безопасные технологии (сухой способ тушения кокса инертным газом, использование систем полного замкнутого водооборота и др.), в улавливании и полном использовании коксового газа и каменноугольной смолы, в применении эффективных методов очистки и обезвреживания отходов и стоков, в жёстких методах контроля технологических процессов, в размещении химических производств на территориях, отдалённых от жилых комплексов.

Предметный указатель

- Азотсодержащие гетероциклические соединения 203
Азотистые основания 205, 265
Алканы 67
Алкадиены 85, 95
Алкены 85, 89
Алканы 85, 102
Альдегид 158
Альдегидная форма 224
Амины 191
Аминокислоты 243
Амфотерность 246
Анилин 198, 201
Асимметрический атом 225
Атомная орбиталь 29
- Белки 247
Биогеохимический круговорот веществ 308
- Валентность 35
Валентные электроны 35
Водородная связь 133
Возбуждённое состояние атома 36
Вулканизация 101
- Галогенирование 90, 99, 104
Галогеноалканы 80
Гетероатомы 203
Гемоглобин 256
Гибридизация атомных орбиталей 39
Гидрирование (гидроенизация) 90, 103, 277
Гидрогалогенирование 88, 104
Гидролиз 187, 216
Главное квантовое число 29
Глицерин 143
Глюкоза 223
Гомологический ряд 69, 128
Горение 75
Графические формулы 84
- Дегидрирование алканов 95
Декстрины 236
Денатурация белков 258
Детонационная стойкость бензинов 273
Диэтиловый эфир 134
Длина связи 38
- Жиры 214
- Изомерия 18
Ингибиторы 60
Индуктивный эффект 78
Искусственные волокна 295
- Капрон 296
Карбоновые кислоты 169
Катализаторы 59
Классификация реакций 63
Коксование 276
Кокс 276
Крахмал 234
Кратная ковалентная связь 42, 43
Крекинг 79, 95, 272
- Лавсан 297
Локант 22
- Магнитное квантовое число 29
Метод меченых атомов 187
Метанол 129, 146
Многоатомные спирты 141
Модели 49
Муравьиная кислота 176
- Натуральный каучук 100, 264
Нафтыны 79
Нефть 269
Никотин 206
Нитраты целлюлозы 239
Нитрование 79
Нитроглицерин 144
Номенклатура органических соединений 20

- Нуклеиновая кислота 264
 Нуклеотиды 265
- Окисление 88, 94
 Орбитальное квантовое число 30
 Органические вещества 5
 Органическая химия 6
 Органогены 7
 Омыление 188, 217
- Парафины 75
 Пептидная (амидная) связь 247
 Перегонка нефти 269
 Пиролиз 107, 274
 Пиролиз метана 80
 Пироксин 240
 Полипептид 222
 Полимеризация 93, 284
 Поликонденсация 285
 Полипропилен 287
 Полиэтилен 286
 Попутный нефтяной газ 279
 Правило Марковникова 92
 Предельные углеводороды 67
 Предельные одноатомные спирты 128
 Природный газ 278
 Простые эфиры 129
- Реакция
 – Вюрца 80
 – замещения 62, 83
 – изомеризации 82
 – поликонденсации 166
 – присоединения 62, 82
 – отщепления 63
 – элиминирования 63
 – этерификации 186
 Риформинг 274
- Сахароза 230
 Синтез-газ 83
 Синтетические волокна 294
 Синтетический каучук 292
- Спиновое квантовое число 31
 Спирты 124
 Сопряжение 99
 Структурная изомерия 19
 Структурная формула 19
- Теория химического строения 17
 Тетрахлорметан 79
 Трихлорметан 78
- Углеродная цепь 46
 Углеводородный радикал 48
 Углеводороды 46
 Уксусная кислота 177
- Фенолы 115, 149, 151, 154
 Фенил 115, 150
 Фенолоформальдегидные смолы 288
 Формальдегид 160, 161
 Фотосинтез 222
 Фруктоза 225
 Функциональная группа 48, 122
- Химическая связь 37
 Химическая экология 276
 Химический эксперимент 48
 Химическое строение 18
 Хлорофилл 185
 Хлорэтан 62
- Целлюлоза 237
 Циклическая форма 224
 Циклоалканы 82
- Экология 305
 Эластичность 100
 Эластомеры 291
 Электронное облако 29
 Энергия связи 38
 Этанол 129, 146
 Этиленгликоль 142
 Эфирные масла 189

Предисловие	3
Раздел I. Теоретические основы органической химии	5
Глава 1. Введение в органическую химию	5
§ 1. Органическая химия. Отличительные признаки органических соединений	5
История зарождения и развития органической химии <i>(Дополнительный материал к главе 1)</i>	13
Глава 2. Теория строения органических соединений	16
§ 2. Теория химического строения А.М. Бутлерова	16
Жизнь, научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова <i>(Дополнительный материал к главе 2)</i>	25
Глава 3. Особенности строения и свойств органических соединений и их классификация	28
§ 3. Состояние электронов в атоме	28
§ 4. Валентное состояние атомов химических элементов	34
§ 5. Развитие теоретических представлений об электронном и пространственном строении органических соединений	37
§ 6. Классификация и методы познания органических соединений	45
Методы исследования органических соединений <i>(Дополнительный материал к § 6)</i>	52
Глава 4. Теоретические основы, классификация и закономерности протекания реакций органических соединений	57
§ 7. Теоретические основы протекания реакций органических соединений	57
§ 8. Особенности и классификация органических реакций	61
Раздел II. Классы органических соединений. Углеводороды	67
Глава 5. Предельные углеводороды	67
§ 9. Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов	67
§ 10. Номенклатура и изомерия алканов	72
§ 11. Физические и химические свойства алканов и их применение	75
§ 12. Циклоалканы	82

Глава 6. Непредельные углеводороды	85
§ 13. Гомологи и изомеры	85
§ 14. Алкены. Свойства, применение и получение	89
Практическая работа № 1	
Получение этилена и изучение его свойств	96
§ 15. Алкадиены. Строение, свойства, применение	97
§ 16. Алкины. Свойства, применение и получение	102
Применение углеводородов	
<i>(Дополнительный материал к § 11, 14, 15)</i>	108
Глава 7. Ароматические углеводороды (арены)	110
§ 17. Бензол	110
§ 18. Генетическая связь углеводородов	119
Раздел III. Производные углеводородов	122
Глава 8. Спирты, фенолы	124
§ 19. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов	124
§ 20. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд.	
Состав, строение и физические свойства	128
§ 21. Химические свойства одноатомных спиртов	136
§ 22. Многоатомные спирты	142
Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье	
<i>(Дополнительный материал к § 20, 21)</i>	146
§ 23. Фенолы	149
Глава 9. Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры	158
§ 24. Классификация, номенклатура	
и особенности строения альдегидов	158
§ 25. Химические свойства и получение альдегидов	163
§ 26. Карбоновые кислоты	169
Краткие сведения о некоторых двухосновных,	
ароматических и прочих карбоновых кислотах	
<i>(Дополнительный материал к § 26)</i>	182
Практическая работа № 2	
Получение карбоновых кислот в лаборатории	
и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)	184
§ 27. Сложные эфиры карбоновых кислот	186
Глава 10. Азотсодержащие соединения	190
§ 28. Амины. Общая характеристика класса	190
§ 29. Химические свойства, получение и применение	
простых аминов. АнILINE	195

	Значение аминов (Дополнительный материал к § 28, 29)	200
	Практическая работа № 3	
	Исследование свойств анилина	202
§ 30.	Гетероциклические соединения	203
	Табачокурение и наркомания – угроза жизни человека (Дополнительный материал к главе 10)	208
	Практическая работа № 4	
	Решение экспериментальных задач по теме «Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»	212
	Раздел IV. Вещества живых клеток	214
	Глава 11. Жиры	214
§ 31.	Жиры – триглицериды: состав, строение, свойства	214
	Жиры в жизни человека и человечества (Дополнительный материал к главе 11)	219
	Глава 12. Углеводы	222
§ 32.	Классификация углеводов. Глюкоза: строение, свойства, применение	222
	Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах (Дополнительный материал к § 32)	229
§ 33.	Сахароза	230
§ 34.	Крахмал – природный полимер	234
§ 35.	Целлюлоза – природный полимер	237
	Глава 13. Аминокислоты. Пептиды. Белки. Нуклеиновые кислоты	243
§ 36.	Аминокислоты	243
	Аминокислоты, пептиды, полипептиды и белки в природе и в жизни (Дополнительный материал к § 36)	248
§ 37.	Белки: классификация, пространственное строение и свойства	253
	Практическая работа № 5	
	Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними	260
	Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов в живом организме (Дополнительный материал к главе 13)	262
	Практическая работа № 6	
	Решение экспериментальных задач по теме «Вещества живых клеток»	263
§ 38.	Нуклеиновые кислоты – биополимеры	264

Раздел V. Органическая химия в жизни человека	269
Глава 14. Природные источники и способы переработки углеводов. Промышленный органический синтез	269
§ 39. Нефть. Нефтепродукты	269
§ 40. Коксохимическое производство	276
§ 41. Природный и попутный нефтяные газы	278
Глава 15. Полимеры — синтетические высокомолекулярные соединения	281
§ 42. Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях	281
§ 43. Синтетические каучуки	291
§ 44. Синтетические волокна	294
Практическая работа № 7	
Распознавание пластмасс	300
Практическая работа № 8	
Распознавание волокон	303
Глава 16. Органическая химия и окружающая среда	305
§ 45. Экологические проблемы и защита окружающей среды от загрязняющего воздействия органических веществ	305
Защита окружающей среды от загрязнения и воздействия вредных органических веществ	
<i>(Дополнительный материал к главе 16)</i>	309
Предметный указатель	314